

Hybride Materialmodellierung für ferroelektroelastische Keramiken

Von der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
angenommene Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sebastian Stark
geboren am 26. März 1987 in Schlema

Tag der Einreichung: 27. Mai 2016

Tag der Verteidigung: 28. November 2016

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Herbert Balke
Prof. Dr. rer. nat. habil. Meinhard Kuna

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Januar 2013 und April 2016 an der Professur für Mechanik multifunktionaler Strukturen an der Technischen Universität Dresden. Mein Interesse für die Modellierung des Materialverhaltens ferroelektroelastischer Keramiken wurde bereits während meines Maschinenbau-Studiums mit der Vertiefungsrichtung „Angewandte Mechanik“ geweckt. Zunächst als studentische Hilfskraft und später im Rahmen der Diplomarbeit konnte ich mich intensiv in die Thematik einarbeiten. Aus den in diesem Zusammenhang gewonnenen Erkenntnissen hat sich die Idee eines „hybriden“ Modellierungsansatzes ergeben. Dessen Umsetzung wurde schließlich durch die Gewährung eines Promotionsstipendiums der Studienstiftung des deutschen Volkes ermöglicht.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Herbert Balke für die Bereitschaft zur Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit sowie die unzähligen hilfreichen Diskussionen. Hervorheben möchte ich seine in meinen Augen vorbildliche wissenschaftliche Praxis, welche sich stets an der Sache orientiert und durch ein hohes Maß an Objektivität geprägt ist. Weiterhin hat die Ermunterung zur Beschäftigung mit über das Promotionsthema hinausgehenden Fragestellungen in hohem Umfang zur Verbreiterung meines Wissens und damit auch indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Meinhard Kuna bedanke ich mich für die Begutachtung der Arbeit und sein Interesse an der Thematik während des gesamten Bearbeitungszeitraums. Insbesondere danke ich ihm und seinen Mitarbeitern für hilfreiche Diskussionen, die sich im Rahmen der Vorstellung meiner Thematik an seiner Professur ergeben haben.

Herrn Dr.-Ing. Peter Neumeister danke ich für die umfassende Betreuung während meines Studiums und später bei der Bearbeitung eines Forschungsprojektes als wissenschaftlicher Mitarbeiter sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen während der Promotionszeit. Ohne seine Initiative bei der Einführung in die Thematik wäre die vorliegende Arbeit nicht entstanden. Einen großen Teil meiner Kenntnisse auf dem Gebiet der (Elektro-)Mechanik wie auch bzgl. des wissenschaftlichen Arbeitens verdanke ich ihm.

Dr. rer. nat. Artem Semenov gilt mein Dank für die Möglichkeit der Mitarbeit bei der Untersuchung einer vektorpotenzialbasierten Finite-Elemente-Formulierung. Eine Reihe der dabei gesammelten Erkenntnisse und Erfahrungen konnte direkt in die Entwicklung der numerischen Methoden, welche zur Auswertung des in dieser Arbeit vorgestellten Materialmodells benötigt werden, einfließen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Peter Antes und seinen Mitarbeitern von der Studienstiftung des deutschen Volkes sowie meinem Vertrauensdozenten Prof. Dr. Michael Kobel für die schnelle und unkomplizierte Klärung aller auftretenden organisatorischen Fragestellungen rund um das Promotionsstipendium.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wallmersperger möchte ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes an seiner Professur danken. Damit verbunden ist mein Dank an die Mitarbeiter seiner Arbeitsgruppe sowie der von Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Ulbricht für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Von unschätzbarem Wert war die Unterstützung meiner Verwandtschaft und insbesondere meiner Eltern in den zurückliegenden Jahren. Diese hat ganz wesentlich dazu beigetragen, die Arbeit an der Promotion mit meinen familiären Verpflichtungen für Laura, Paul und Emil sowie meinen sportlichen Aktivitäten vereinbaren zu können. Dir, Laura, bin ich zu unendlichem Dank für die Geduld mit mir während der Promotionszeit verpflichtet. Durch Deine aufmunternden Worte konnte ich das Tief, als sich die Arbeit auf eine Sackgasse zuzubewegen schien, schnell überwinden. Paul und Emil, Ihr wart das größte Geschenk während des vergangenen Lebensabschnitts. Ohne Euch wäre dieser möglicherweise nur halb so lang, aber mit Sicherheit nur halb so interessant und spannend gewesen.

Dresden, den 2. Dezember 2016

Sebastian Stark

Abstrakt

Ferroelektroelastische Keramiken besitzen aufgrund ihrer elektromechanischen Koppeligenschaften Bedeutung in der Sensorik und Aktuatorik. Zur Vorhersage der Bauteileigenschaften und Beurteilung der Bauteilfestigkeit werden Materialmodelle benötigt. In der vorliegenden Arbeit wird ein mehrachsiges, ratenunabhängiges Materialmodell für ferroelektroelastische Keramiken einschließlich der zur effizienten Lösung notwendigen numerischen Methoden ausgearbeitet. Dabei erfolgt die Einbeziehung von Ansätzen aus der makroskopischen phänomenologischen und mikroelektromechanischen phänomenologischen Modellierung. Das resultierende Materialmodell stellt einen Versuch dar, die Vorteile beider Betrachtungsweisen zu vereinen und trägt deshalb die Bezeichnung „hybrid“. In einem ersten Beispiel wird gezeigt, dass das hybride Materialmodell die für Barium-Titanat-Keramiken experimentell beobachtete Materialantwort reproduzieren kann. In einem zweiten Beispiel erfolgt die Anwendung auf morphotrope PZT-Keramiken. Dabei wird die in jüngerer Vergangenheit entdeckte monokline Phase zusammen mit der elektronenmikroskopisch beobachteten hierarchischen Struktur von Mikro- und Nanodomänen in vereinfachter Weise berücksichtigt. Auf Grundlage der getroffenen Modellannahmen gelingt es, die experimentell gemessene makroskopische Materialantwort der morphotropen PZT-Keramik PIC151 (PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland) für ausgewählte Lastfälle mit guter Genauigkeit vorherzusagen.

Ferroelectroelastic ceramics are used in sensor and actuator applications due to their electromechanical coupling properties. In order to predict the behavior of components or to assess their strength, material models are required. In the present work, a multi-axial, rate-independent material model for ferroelectroelastic ceramics is elaborated. This includes the development of efficient numerical solution methods. By incorporating ideas from known macroscopic phenomenological and micro-electromechanical phenomenological models into the novel model, it is attempted to combine the advantages of both approaches. In a first example, it is shown that the hybrid model can reproduce the experimentally observed material response of barium titanate ceramics. In a second example, the model is applied to morphotropic PZT ceramics. In this context, the recently discovered monoclinic phase as well as the hierarchical structure of micro-domains and nano-domains observed by means of electron microscopy are taken into account in a simplified way. Based on the assumptions made, the experimentally measured material response of the morphotropic PZT ceramic PIC151 (PI Ceramic GmbH, Lederhose, Germany) is predicted with reasonable accuracy for selected load cases.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Nomenklatur | 1 |
| Einleitung | 9 |
| 1. Grundlagen | 13 |
| 1.1. Ferroelektroelastische Keramiken | 13 |
| 1.1.1. Einkristall/Korn | 13 |
| 1.1.2. Polykristall | 17 |
| 1.2. Elektromechanisches Feldproblem | 23 |
| 1.2.1. (Differential-)Gleichungen | 23 |
| 1.2.2. Konstitutive Beziehungen | 24 |
| 1.2.3. Sprungbedingungen | 24 |
| 1.2.4. Randbedingungen | 25 |
| 1.2.5. Anmerkungen | 26 |
| 1.3. Materialmodellierung ferroelektroelastischer Keramiken in der Literatur . . | 26 |
| 1.3.1. Mikromechanische Modelle | 27 |
| 1.3.2. Makroskopische Modelle | 27 |
| 2. Hybrides Materialmodell | 29 |
| 2.1. Grundstruktur des hybriden Materialmodells | 29 |
| 2.1.1. Motivation und grundlegende Annahmen | 29 |
| 2.1.2. Innere Variablenfunktionen und Kinematik | 31 |
| 2.1.3. Freie Helmholtzenergiedichte | 33 |
| 2.1.4. Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen | 34 |
| 2.2. Funktionale Form für die freie Helmholtzenergiedichte | 38 |
| 2.2.1. Form für ψ^{makro} und ψ^{mikro} | 38 |
| 2.2.2. Bedingungen an ψ^q | 43 |
| 2.2.3. Form für ψ^{lu} | 43 |
| 2.2.4. Makroskopische „Spannungs-Verzerrungs“-Beziehungen | 44 |
| 2.2.5. Wichtige mathematische Eigenschaften | 44 |
| 2.3. Funktionale Form für das Umklappfunktional | 45 |
| 2.3.1. Dissipationsfunktional | 46 |
| 2.3.2. Eigenschaften des Umklappfunktionals | 47 |
| 3. Diskretisierung des hybriden Materialmodells | 51 |
| 3.1. Zeitdiskretisierung mittels Extremalprinzip | 51 |
| 3.1.1. Umklappbedingung | 52 |
| 3.1.2. Umklappinkremente und Inkremente der inneren Variablenfunktionen | 54 |
| 3.1.3. Sonderfall reversibler Umklappprozesse | 56 |
| 3.1.4. Zusammenfassung der inkrementellen Gleichungen | 57 |
| 3.1.5. Vorgabe mechanischer Spannungen und elektrischer Felder | 59 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.2. | Diskretisierung des Kornorientierungsraums | 60 |
| 3.2.1. | Grundlegendes Vorgehen | 60 |
| 3.2.2. | Bestimmung von Integrationspunkten und -gewichten | 61 |
| 4. | Modellierung von Barium-Titanat-Keramiken | 69 |
| 4.1. | Identifikation von Parametern | 69 |
| 4.1.1. | Volumenanteile der Domänenvarianten zur Zeit $t = t_0$ | 69 |
| 4.1.2. | Spontane Polarisationsvektoren und spontane Verzerrungstensoren | 70 |
| 4.1.3. | Elastizitätsmodul Y und Querkontraktionszahl ν | 71 |
| 4.1.4. | Piezoelektrische Konstanten d_{33} , d_{31} und Sättigungspolarisation P_0 | 71 |
| 4.1.5. | Permittivität κ | 72 |
| 4.1.6. | Umklappexponent n | 72 |
| 4.1.7. | Umklappprozesse und Umklappbarrieren η^ξ | 73 |
| 4.1.8. | Integrand ψ^q | 74 |
| 4.1.9. | Korninteraktionsparameter γ | 74 |
| 4.1.10. | Barriere-Parameter μ | 74 |
| 4.2. | Ergebnisse und Diskussion | 76 |
| 4.2.1. | Bipolare Hysterese | 76 |
| 4.2.2. | Bipolare Hysterese mit mechanischer Druckvorspannung | 77 |
| 4.2.3. | Kompressionshysterese | 79 |
| 4.2.4. | Makroskopische Polarisationsrotation | 79 |
| 4.3. | Numerische Eigenschaften des hybriden Modells | 80 |
| 4.3.1. | Anzahl der benötigten Integrationspunkte | 82 |
| 4.3.2. | Größe der Lastinkremente | 82 |
| 4.3.3. | Rechenzeiten | 85 |
| 4.4. | Zusammenfassende Bemerkungen | 86 |
| 5. | Modellierung von morphotropen PZT-Keramiken | 87 |
| 5.1. | Übertragbarkeit der für Barium-Titanat verwendeten Modellannahmen | 87 |
| 5.1.1. | Materialparameter | 88 |
| 5.1.2. | Materialantwort für bipolare Belastung | 90 |
| 5.1.3. | Diskussion und Schlussfolgerung | 90 |
| 5.2. | Mikrostruktur morphotroper PZT-Keramiken | 91 |
| 5.2.1. | Domänenstrukturen und Einheitszeleigenschaften | 92 |
| 5.2.2. | Einfluss elektrischer Felder und mechanischer Spannungen | 96 |
| 5.3. | Modifikation des hybriden Modells für morphotrope PZT-Keramiken | 99 |
| 5.3.1. | Annahmen und Vereinfachungen | 99 |
| 5.3.2. | Modifikationen von Kinematik und freier Helmholtzenergiedichte | 101 |
| 5.4. | Identifikation von Parametern | 103 |
| 5.4.1. | „Grob-Anpassung“ | 105 |
| 5.4.2. | „Fein-Anpassung“ | 108 |
| 5.5. | Kornbeitrag zur remanenten Dehnung | 111 |
| 5.6. | Vorhersagen des modifizierten hybriden Modells | 112 |
| 5.6.1. | Bipolare Hysterese mit mechanischer Druckvorspannung | 113 |
| 5.6.2. | Mechanische Depolarisation | 114 |
| 5.6.3. | Makroskopische Polarisationsrotation | 115 |
| 5.7. | Zusammenfassende Bemerkungen | 119 |

| | |
|---|------------|
| 6. Bewertung des hybriden Modellansatzes | 121 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 123 |
| A. Erfüllung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik und Dissipationsfunktional | 127 |
| A.1. Erfüllung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik | 127 |
| A.2. Dissipationsfunktional | 128 |
| A.3. Berechnung des zum Umklappfunktional (2.48) gehörigen Dissipationsfunktional | 128 |
| B. Positive Semidefinitheit von ψ^G | 131 |
| C. Umklappfläche für tetragonale Keramiken im Fall $n = 2$ | 133 |
| D. Numerische Auswertung des hybriden Materialmodells | 135 |
| D.1. Modifikationen des konvexen Minimierungsproblems | 135 |
| D.2. Lösungsalgorithmus | 140 |
| D.2.1. Iterationsstartwerte (Funktion BERECHNESTARTWERTE) | 142 |
| D.2.2. Berechnung des Minimums von $\Delta\Pi^D$ (Funktion FINDEMIN) | 143 |
| D.2.3. Berechnung eines neuen Wertes von χ | 149 |
| D.3. Reversible Umklappprozesse | 149 |
| D.4. Vorgabe mechanischer Spannungen und elektrischer Felder | 150 |
| E. Bedingung für nichtverschwindende Minimierer von (3.4) | 151 |
| F. Freie Gibbsenergiedichte | 155 |
| G. Parametrisierung der Einheits-3-Sphäre | 157 |
| H. Integrationspunkte und -gewichte | 159 |
| H.1. $N^G = 8$ ohne Berücksichtigung von Symmetrien | 159 |
| H.2. $N^G = 8$ für kubische perowskitische Symmetrie | 159 |
| H.3. $N^G = 27$ ohne Berücksichtigung von Symmetrien | 159 |
| H.4. $N^G = 27$ für kubische perowskitische Symmetrie | 160 |
| H.5. $N^G = 64$ für kubische perowskitische Symmetrie | 161 |
| I. Sättigungspolarisation für monokline Gitterstruktur | 163 |
| Abbildungsverzeichnis | 167 |
| Tabellenverzeichnis | 171 |
| Literaturverzeichnis | 173 |

Nomenklatur

Wichtige Symbole

Die folgende Auflistung beinhaltet eine Auswahl an häufig benutzten Symbolen. Auf die Benennung einmalig auftretender sowie nur im Anhang verwendeter Symbole wird weitgehend verzichtet.

| | |
|-------------------------------|---|
| $A^{\alpha\xi}$ | Einträge der Konnektivitätsmatrix |
| $\tilde{A}^{\omega\xi}$ | Einträge der Mikrodomänen-Konnektivitätsmatrix |
| \mathbf{c} | Rotationstensor |
| \mathbf{C}^D | Elastischer Steifigkeitstensor bei konstanter elektrischer Verschiebungsflussdichte |
| C^m | Verfestigungsparameter |
| C^q | Verfestigungsparameter |
| \mathbf{d} | Piezoelektrischer Koppeltensor |
| \mathbf{D} | Elektrischer Verschiebungsflussdichtevektor |
| d_{15}, d_{33} | Piezoelektrische Konstanten |
| $\mathbf{e}_k, \mathbf{e}'_k$ | Basiseinheitsvektoren eines kartesischen Koordinatensystems ($k = 1 \dots 3$) |
| \mathbf{E} | Elektrischer Feldvektor |
| $\hat{\mathbf{E}}$ | Effektiver elektrischer Feldvektor |
| E_0 | Elektrische Koerzitivfeldstärke |
| f^ξ | Umklappraten bzw. Raten der Umklappprozesse |
| F^ξ | Triebkraftfunktionen/Triebkräfte für Umklappprozesse |
| \mathbf{h} | Piezoelektrischer Koppeltensor (in invertierter Form der piezoelektrischen Beziehungen) |
| H | Makroskopische freie Gibbsenergiedichte |
| n | Umklappexponent |
| \mathbf{n} | Einheitsvektor zur Richtungsangabe |
| N^E | Anzahl an symmetrisch äquivalenten Integrationspunkten |
| N^G | Anzahl an Integrationspunkten |
| N^Q | Anzahl an Domänenvarianten |
| N^S | Anzahl an Umklappprozessen |
| \mathcal{P} | Änderungsrate des Umklappfunktionals bei Abwesenheit von (irreversiblen) Umklappprozessen |
| \mathbf{P}^{EZ} | Intrinsisches elektrisches Dipolmoment einer Einheitszelle |
| \mathbf{P}^r | Remanenter Polarisationsvektor |
| P^r | Betrag der remanenten Polarisation |
| P_0 | Remanente Sättigungspolarisation |
| \mathbf{P}^S | Spontaner Polarisationsvektor |
| P^S | Betrag des spontanen Polarisationsvektors bzw. spontane Polarisation |

| | |
|---------------------|--|
| q | Einheitsquaternion |
| q^α | Innere Variablenfunktionen/Volumenanteile der (Nano-)Domänenvarianten |
| \tilde{q}^ω | Volumenanteile der Mikrodomänenvarianten |
| \mathbf{S}^E | Elastischer Nachgiebigkeitstensor bei konstantem elektrischen Feld |
| t | Zeit bzw. Lastparameter |
| t_0 | Anfangszeitpunkt (getemperte Keramik) |
| T_C | Curie-Punkt |
| \mathbf{u} | Mechanischer Verschiebungsvektor |
| V | Kornorientierungsraum |
| w^g | Dem Integrationspunkt g zugeordnetes Integrationsgewicht |
| x | Molarer Titan-Anteil von PZT |
| x_k | Koordinaten eines kartesischen Koordinatensystems ($k = 1 \dots 3$) |
| Y | Elastizitätsmodul |
| β^ε | Inverser dielektrischer Permittivitätstensor bei konstanter mechanischer Verzerrung |
| γ | Korninteraktionsparameter |
| Δ | Dissipationsleistungsdichte/Dissipationsfunktional |
| $\Delta\Pi$ | Inkrementelles Potenzial |
| ε | Verzerrungstensor |
| ε^r | Remanenter Verzerrungstensor |
| ε^S | Spontaner Verzerrungstensor |
| ε^S | Spontane Dehnung |
| η | Umklappbarriere |
| θ | Winkel zwischen Lastrichtung und ursprünglicher Polungsrichtung |
| Θ | Rotationswinkel |
| κ | Skalare Permittivität |
| κ^σ | Dielektrischer Permittivitätstensor bei konstanter mechanischer Spannung |
| λ | Umklappmultiplikator |
| μ | Barriere-Parameter |
| ν | Querkontraktionszahl |
| σ | Mechanischer Spannungstensor |
| $\hat{\sigma}$ | Effektiver mechanischer Spannungstensor |
| σ_0 | Mechanische Koerzitivspannung |
| φ | Elektrisches Skalarpotenzial |
| ϕ | Integrand des Umklappfunktionals |
| Φ | Rotationswinkel |
| Φ | Umklappfunktional |
| ψ | Freie Helmholtzenergiedichte eines Korns bzw. einer bestimmten Kornorientierung zugeordnete freie Helmholtzenergiedichte |
| Ψ | Makroskopische freie Helmholtzenergiedichte |
| Ω | Rotationswinkel |

Operatoren, hoch- und tiefgestellte Zusätze

| | |
|---|--|
| $\dot{()}$ | Zeitableitung $d()/dt$, zeitliche Änderung einer Größe |
| $(***)_c, \langle *** \rangle_c, [***]_c$ | Auf das Kristallgitter der kubischen Hochtemperaturphase bezogene Angabe einer kristallografischen Ebene/Richtung |
| $()_{,k}$ | Abkürzung für die partielle Ableitung $\partial()/\partial x_k$ |
| $()^g$ | Größe am Integrationspunkt $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$, bei Bedarf Benutzung von h und i anstelle von g |
| $()^G$ | Den Zustand eines Korns charakterisierende Größe |
| $()^{\text{exp}}$ | Kennzeichnung eines experimentell ermittelten Wertes |
| $()^{(k)}$ | Größe zur Zeit $t = t_k$ |
| $()^{(k+1)}$ | Größe zur Zeit $t = t_{k+1}$ |
| $()^{\text{max/min}}$ | Kennzeichnung des Maximal-/Minimalwerts einer Größe |
| $()^{\text{mikro/makro}}$ | Kennzeichnung des Bezugs einer Größe zur Mikro-/Makroskala |
| $()^{\text{ref}}$ | Größe im Referenzkorn |
| $()^{\text{rev/irr}}$ | Kennzeichnung des Bezugs einer Größe zu einem reversiblen/irreversiblen Vorgang |
| $\text{sign}()$ | Vorzeichenfunktion ($\text{sign}(x) = 1$ falls $x > 0$; $\text{sign}(x) = -1$ falls $x < 0$; $\text{sign}(x) = 0$ falls $x = 0$) |
| $()^{(T)}$ | Größe im „Trial-Schritt“ |
| $()^V$ | Auf Voigtscher Mittelung basierende Größe |
| $\Delta()$ | (Finites) Inkrement einer Größe bzw. oft auch Differenz zwischen zwei Werten |
| $()^\alpha$ | Kennzeichnung des Bezugs einer Größe zur Domänenvariante α |
| $()^\xi$ | Kennzeichnung des Bezugs einer Größe zum Umklappprozess ξ |
| $()^\omega$ | Kennzeichnung des Bezugs einer Größe zur Mikrodomänenvariante ω |
| $()^{[\omega,\rho]}$ | Kennzeichnung des Bezugs einer Größe zur Nanodomänenvariante $[\omega,\rho]$ |
| $[\omega,\rho]$ | Kurzschreibweise für $6(\omega - 1) + \rho$ |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|--|
| FEM | Finite-Elemente-Methode |
| MPB | Morphotrope Phasengrenze (engl. morphotropic phase boundary) |
| PZT | Blei-Zirkonat-Titanat |
| PLZT | Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat |
| PIC151 | Morphotrope Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik von PI Ceramic GmbH (Lederhose, Deutschland) |
| RVE | Repräsentatives Volumenelement |
| TEM | Transmissions-Elektronenmikroskopie |

Variation und Konvexität

An dieser Stelle soll eine reellwertige Funktion bzw. ein reellwertiges Funktional $\mathcal{F}(x^i)$ betrachtet werden. Die $i = 1 \dots N$ Argumente können sowohl einfache Variablen als auch (als stetig angenommene) Funktionen sein, wobei Letztere in dieser Arbeit von den drei Winkeln (Ω, Θ, Φ) abhängen. Zur Untersuchung des Verhaltens von \mathcal{F} bei einer vom „Punkt“ x^i ausgehenden Bewegung in die „Richtung“ δx^i ist es oft hilfreich, die erste Variation

$$\delta \mathcal{F}(x^i, \delta x^i) = \left. \frac{d\mathcal{F}(x^i + \epsilon \delta x^i)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0}$$

sowie die zweite Variation

$$\delta^2 \mathcal{F}(x^i, \delta x^i) = \left. \frac{d^2 \mathcal{F}(x^i + \epsilon \delta x^i)}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}$$

heranzuziehen (siehe z. B. [37], S. 6 ff.). Die Existenz von erster und zweiter Variation setzt hinreichende Differenzierbarkeitseigenschaften von \mathcal{F} voraus.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Funktion bzw. ein Funktional \mathcal{F} abkürzend als positiv semidefinit (positiv definit) bezeichnet, wenn die zweite Variation $\delta^2 \mathcal{F}$ für jede beliebige zulässige Wahl von x^i und jede beliebige zulässige sowie nicht identisch verschwindende Wahl von δx^i existiert und nichtnegativ (positiv) ist. Der Begriff „zulässig“ deutet hier an, dass die Wahl von x^i und δx^i durch Zusatzbedingungen eingeschränkt sein kann.

Seien $x^{i,1}$ und $x^{i,2}$ beliebige (aber verschiedene) zulässige Punkte sowie β eine beliebige reelle Zahl aus dem Intervall $(0, 1)$. Ist der durch $(1 - \beta)x^{i,1} + \beta x^{i,2}$ beschriebene Punkt für alle Kombinationen von $x^{i,1}$, $x^{i,2}$ und β wieder zulässig, so wird der zulässige Bereich für die Argumente x^i als konvex bezeichnet (siehe z. B. [38, 119, 120] für eine grundlegende Beschreibung der hier und im weiteren Verlauf verwendeten Konvexitätsbegriffe). Liegt diese Eigenschaft vor, kann wiederum bei positiver Semidefinitheit von \mathcal{F} gefolgert werden, dass \mathcal{F} konvex ist. D. h., es gilt

$$\mathcal{F}[(1 - \beta)x^{i,1} + \beta x^{i,2}] \leq (1 - \beta)\mathcal{F}(x^{i,1}) + \beta\mathcal{F}(x^{i,2}) \quad \forall \beta \in (0, 1) \quad (0.1)$$

unabhängig von der genauen Wahl von $x^{i,1}$ und $x^{i,2}$ aus dem zulässigen Bereich. Dieses Resultat lässt sich anschaulich dadurch verstehen, dass die beim Durchschreiten der „geraden Verbindungslinie“ zwischen fest gewählten $x^{i,1}$ und $x^{i,2}$ entstehende, für $\beta \in (0, 1)$ definierte Funktion $\tilde{\mathcal{F}}(\beta) = \mathcal{F}[(1 - \beta)x^{i,1} + \beta x^{i,2}]$ wegen $\delta^2 \mathcal{F} \geq 0$ stets nichtnegative Krümmung aufweist. Liegt sogar positive Definitheit von \mathcal{F} vor, resultiert strikte Konvexität von \mathcal{F} und das Gleichheitszeichen in (0.1) kann entfallen.

Wenn aus dem Kontext heraus nicht entscheidbar ist, welche Größen als Argumente von \mathcal{F} anzusehen sind, wird dies im Text explizit mit den Sprechweisen „Variation bzgl. x^i “, „positiv semidefinit (positiv definit) bzgl. x^i “ und „konvex (strikt konvex) bzgl. x^i “ angegeben.

Tensor- und Matrixnotation

Für alle Betrachtungen wird von einem mit der Standardbasis ausgestatteten kartesischen Koordinatensystem ausgegangen. Der Textverweis auf Vektoren und Tensoren erfolgt in

der Regel symbolisch mit fett gedruckten Buchstaben. Dagegen ist in einem Großteil der Gleichungen von der Index- bzw. Koordinatenschreibweise Gebrauch gemacht. Dabei werden tiefgestellte kursive lateinische Indizes benutzt, welche die Werte 1, 2 oder 3 annehmen können. Ferner wird die übliche Summationskonvention mit Summation über in Produkten wiederholt auftretende tiefgestellte kursive lateinische Indizes vereinbart. Hochgestellte Indizes stellen einfache Zählindizes ohne Bezug zu einem Koordinatensystem dar und sind von der Summationskonvention ausgeschlossen. Wenn in einer Gleichung hoch- und/oder tiefgestellte Indizes auftreten, über die keine Summation erfolgt (freie Indizes), dann ist diese Gleichung als für alle möglichen Belegungen der freien Indizes zutreffend anzusehen. Beispielsweise entspricht

$$a_k b_{kl}^\xi = 0$$

$3N^S$ Gleichungen, wobei $\xi = 1 \dots N^S$.

Für einige Darstellungen (insbesondere im Anhang dieser Arbeit) ist es vorteilhaft, zur Matrix-Notation überzugehen. Matrizen werden durch ein unterstrichenes Symbol gekennzeichnet. Seien \mathbf{a} ein Vektor/Tensor erster Stufe, \mathbf{b} ein allgemeiner Tensor zweiter Stufe, \mathbf{c} ein Tensor zweiter Stufe mit der Symmetrieeigenschaft $c_{ij} = c_{ji}$, \mathbf{e} und \mathbf{f} zwei Tensoren dritter Stufe mit der Symmetrieeigenschaft $e_{kij} = e_{kji}$ bzw. $f_{kij} = f_{kji}$, und \mathbf{g} ein Tensor vierter Stufe mit den Symmetrieeigenschaften $g_{ijkl} = g_{jikl}$ und $g_{ijkl} = g_{ijlk}$. Die Koordinaten dieser Tensoren werden mit den folgenden Vorschriften in eine 9×1 Spaltenmatrix \underline{a} und eine quadratische 9×9 Matrix \underline{b} eingeordnet:

$$\underline{a} = \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{22} \\ c_{33} \\ c_{12} \\ c_{23} \\ c_{31} \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{22} \\ c_{33} \\ c_{12} \\ c_{23} \\ c_{31} \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

$$\underline{b} = \begin{pmatrix} g_{ijmn} & e_{mij} \\ f_{kmn} & b_{km} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{1111} & g_{1122} & g_{1133} & g_{1112} & g_{1123} & g_{1131} & e_{111} & e_{211} & e_{311} \\ g_{2211} & g_{2222} & g_{2233} & g_{2212} & g_{2223} & g_{2231} & e_{122} & e_{222} & e_{322} \\ g_{3311} & g_{3322} & g_{3333} & g_{3312} & g_{3323} & g_{3331} & e_{133} & e_{233} & e_{333} \\ g_{1211} & g_{1222} & g_{1233} & g_{1212} & g_{1223} & g_{1231} & e_{112} & e_{212} & e_{312} \\ g_{2311} & g_{2322} & g_{2333} & g_{2312} & g_{2323} & g_{2331} & e_{123} & e_{223} & e_{323} \\ g_{3111} & g_{3122} & g_{3133} & g_{3112} & g_{3123} & g_{3131} & e_{131} & e_{231} & e_{331} \\ f_{111} & f_{122} & f_{133} & f_{112} & f_{123} & f_{131} & b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ f_{211} & f_{222} & f_{233} & f_{212} & f_{223} & f_{231} & b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ f_{311} & f_{322} & f_{333} & f_{312} & f_{323} & f_{331} & b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}.$$

Dabei ist der Ausdruck zur Rechten des jeweils ersten Gleichheitszeichens eine kürzere Notation des Ausdrucks zur Rechten des jeweils zweiten Gleichheitszeichens. Der mechanische Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ und der elektrische Feldvektor \mathbf{E} sowie der Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}$ und der elektrische Verschiebungsflussdichtevektor \mathbf{D} werden folgendermaßen in Spal-

tenmatrizen eingeordnet:

$$\underline{E} = \begin{pmatrix} \sigma_{ij} \\ E_k \end{pmatrix} \quad \underline{D} = \underline{I}_2 \begin{pmatrix} \varepsilon_{ij} \\ D_k \end{pmatrix}.$$

Die Matrix \underline{I}_2 ergibt sich aus einer 9×9 Einheitsmatrix durch Verdopplung des Wertes der Diagonalen-Elemente 4, 5 und 6. Demzufolge haben die Einträge 4, 5 und 6 von \underline{D} den doppelten Wert der entsprechenden Tensorkoordinate. Für Größen mit vergleichbarer physikalischer Bedeutung wie σ , \mathbf{E} , ε und \mathbf{D} wird analog verfahren.

Die Regeln für die Konstruktion von quadratischen Matrizen, welche die Beziehung zwischen zwei, die Koordinaten von Tensoren enthaltenden, Spaltenmatrizen identischer Dimension herstellen, folgen aus einem Vergleich zwischen Index- und Matrix-Schreibweise. Grundsätzlich werden Matrizen, die sich aus den Koordinaten von elektrischen, mechanischen und elektromechanischen Tensoren zusammensetzen, mit dem unterstrichenen Symbol der jeweiligen elektrischen Größe bezeichnet.

Die erste Ableitung einer Größe nach einer Spaltenmatrix wird als Anordnung der Ableitungen nach den einzelnen Matrixeinträgen in eine Spaltenmatrix verstanden. Für die Ableitung der skalaren Größe Π nach \underline{D} gilt beispielsweise

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \underline{D}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Pi}{\partial D_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \Pi}{\partial D_9} \end{pmatrix},$$

wobei die unteren Indizes hier die einzelnen Matrixeinträge von \underline{D} bezeichnen. Bei zweiten Ableitungen wird die Konvention

$$\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \underline{D}^{(1)} \partial \underline{D}^{(2)}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial D_1^{(1)} \partial D_1^{(2)}} & \cdots & \frac{\partial^2 \Pi}{\partial D_1^{(1)} \partial D_9^{(2)}} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 \Pi}{\partial D_9^{(1)} \partial D_1^{(2)}} & \cdots & \frac{\partial^2 \Pi}{\partial D_9^{(1)} \partial D_9^{(2)}} \end{pmatrix}$$

verwendet. An dieser Stelle verweisen die Superskripte (1) und (2) darauf, dass die Ableitung auch nach zwei verschiedenen Spaltenmatrizen erfolgen kann (diese müssen auch nicht zwingend die Länge 9 aufweisen).

Wird an einem Symbol ein Zählindex weggelassen, der keinen Bezug zu einem Koordinatensystem besitzt, und das Symbol unterstrichen, ist dies als Anordnung der mit dem Zählindex verbundenen Werte in eine Spaltenmatrix zu verstehen. Bleiben dabei weitere Indizes bestehen, entstehen auf diese Weise mehrere Matrizen. Sei beispielsweise $f^{\xi,g}$ eine Größe mit den beiden oberen Zählindizes $\xi = 1 \dots N^S$ und $g = 1 \dots N^G$. Die $g = 1 \dots N^G$ Spaltenmatrizen \underline{f}^g werden dann durch

$$\underline{f}^g = \begin{pmatrix} f^{1,g} \\ \vdots \\ f^{N^S,g} \end{pmatrix}$$

definiert.

Werden an einem Symbol zwei Zählindizes weggelassen, die keinen Bezug zu einem Koordinatensystem besitzen, und das Symbol unterstrichen, ist dies als Anordnung in eine Matrix zu verstehen, wobei der erste weggelassene Zählindex der Zeile und der zweite weggelassene Zählindex der Spalte entspricht. Die Größe $A^{\alpha\xi}$ mit $\alpha = 1 \dots N^Q$ und $\xi = 1 \dots N^S$ wird z. B. gemäß

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} A^{11} & \dots & A^{1N^S} \\ \vdots & & \vdots \\ A^{N^Q 1} & \dots & A^{N^Q N^S} \end{pmatrix}.$$

in eine Matrix eingeordnet.

Ist an einer Tensorkoordinaten beinhaltenden Spaltenmatrix ein Zählindex vorhanden (d. h., es handelt sich um mehrere Spaltenmatrizen) und wird dieser weggelassen, dann entspricht dies der spaltenweisen Anordnung der den einzelnen möglichen Werten des Zählindex entsprechenden Spaltenmatrizen in eine Gesamtmatrix. Auch hier entstehen mehrere Matrizen, falls ein Zählindex offen bleibt. Z. B. die Spaltenmatrizen $\underline{P}^{S,\alpha,g}$ mit den oberen Zählindizes $\alpha = 1 \dots N^Q$ und $g = 1 \dots N^G$ werden folgendermaßen in N^G Matrizen eingeordnet:

$$\underline{P}^{S,g} = \left(\underline{P}^{S,1,g} \quad \dots \quad \underline{P}^{S,N^Q,g} \right).$$

Eine ausschließlich aus Null-Einträgen bestehende Matrix wird mit $\underline{0}$ bezeichnet, wobei sich die Dimension (sofern nicht explizit angegeben) aus dem Kontext ergibt. Eine Einheitsmatrix beliebiger Dimension erhält das Symbol \underline{I} .

Weitere Anmerkungen

- An einigen Stellen werden die Begriffe „Vektor“ und „Tensor“ benutzt, obwohl es sich bei den bezeichneten Größen eigentlich um Vektor- bzw. Tensorfelder handelt. Letztere Begriffe finden allerdings dann Verwendung, wenn die Ortsabhängigkeit einer vektoriellen bzw. tensoriellen Größe besonders betont werden soll. Auch wird die zeitliche Abhängigkeit von Größen nur dann explizit erwähnt, wenn es für das Verständnis der Ausführungen von Bedeutung ist.
- Die durchgeführten mathematischen Ableitungen und Umformungen implizieren häufig eine Reihe an Annahmen bzgl. der Eigenschaften der beteiligten Größen, welche (in der im Ingenieurbereich typischen Weise) nicht explizit im Text gekennzeichnet sind. Auch wird im Sinne der Übersichtlichkeit häufig auf eine mathematisch korrekte Notation verzichtet. Wenn beispielsweise der Minimierer einer Funktion oder eines Funktionals $f(x)$ gesucht ist, wird nicht zwischen der variablen Größe x und dem konkreten Minimierer x^{\min} unterschieden, sofern sich die Bedeutung aus dem Kontext ergibt. Genauso wird oft das gleiche Symbol für eine Funktion und ihren Wert verwendet.
- Das Ziel des in dieser Arbeit vorgestellten hybriden Materialmodells ist es, einen Zusammenhang zwischen den Geschichten der makroskopischen Feldgrößen $(\mathbf{D}, \boldsymbol{\varepsilon})$ und $(\mathbf{E}, \boldsymbol{\sigma})$ am materiellen Punkt bereitzustellen. Den Überlegungen liegt dabei die Vorstellung eines materiellen Volumens aus makroskopisch homogenem Material

zugrunde. Dieses Volumen soll zu allen Zeiten derartigen elektrischen und mechanischen Randbelastungen unterliegen, dass eine homogene Verteilung aller makroskopischen Feldgrößen in seinem Inneren resultiert. In diesem Fall ist bei Kenntnis der Geometrie des materiellen Volumens eine direkte Umrechnung zwischen den Feldgrößen \mathbf{D} , ε , \mathbf{E} , $\boldsymbol{\sigma}$ und den zugehörigen Randbelastungen (freie Oberflächenladung, mechanischer Verschiebungsvektor, elektrisches Skalarpotenzial, mechanischer Spannungsvektor) möglich. Aus diesem Grund erfolgt bei den materiellen Punkt betreffenden Überlegungen keine Unterscheidung zwischen „Belastung“ und „Beanspruchung“.

Einleitung

Eine Reihe von polykristallinen Materialien wie Barium-Titanat-Keramiken und Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken (PZT-Keramiken) können in gewissen Temperaturbereichen in einen Zustand gebracht werden, welcher mit makroskopischen piezoelektrischen Eigenschaften verbunden ist. In diesem Zusammenhang kann der Begriff „makroskopisch“ als Synonym für „über viele Körner gemittelt“ verstanden werden. Grundvoraussetzung für das Auftreten des makroskopischen piezoelektrischen Effekts in einer Keramik sind ferroelektrische Eigenschaften des zugrunde liegenden Kristalls. Dies bedeutet, dass ein intrinsischer elektrischer Dipol vorhanden ist, welcher zwei oder mehr kristallografische Orientierungen annehmen kann. Dabei muss die Möglichkeit bestehen, diesen intrinsischen Dipol durch das Wirken elektrischer Lasten bleibend umzuorientieren [67]. Keramiken aus derartigen kristallinen Materialien werden als ferroelektrische Keramiken bezeichnet. Oft geht mit der Umorientierung des intrinsischen Dipols auch eine Änderung des (mechanischen) Verzerrungszustands einher. Aufgrund der gleichzeitigen Änderung elektrischer und mechanischer Größen spricht man daher auch von ferroelektroelastischen Eigenschaften und ferroelektroelastischen Keramiken. Für die meisten Überlegungen innerhalb der vorliegenden Arbeit wird von ferroelektroelastischem Materialverhalten ausgegangen. Die Möglichkeit einer Umorientierung des intrinsischen Dipols ohne gleichzeitige Änderung der Verzerrung ist dabei als Spezialfall enthalten.

Die Herstellung von Proben und Bauteilen aus ferroelektroelastischen Keramiken erfolgt meist durch einen Sinterprozess. Dabei ergeben sich aufgrund der zufälligen Orientierungen der Kristallgitter der Körner zunächst makroskopisch isotrope Eigenschaften des Materials. Hierdurch ist Piezoelektrizität ausgeschlossen. Diese tritt erst nach einem als „Polen“ bezeichneten Prozess auf. Beim Polen wird eine hohe elektrische Spannung an die gesinterte Probe oder das gesinterte Bauteil angelegt. Wenn die daraus resultierenden elektrischen Felder ausreichend hoch sind, erfolgt eine Umorientierung der intrinsischen elektrischen Dipole. Vereinfacht gesagt geschieht dies so, dass sich die Dipole in kristallografischen Richtungen anordnen, welche der Richtung des elektrischen Feldes am nächsten kommen. In der Folge bildet sich eine Vorzugsrichtung im Material aus. Der Vorgang ist zumindest teilweise irreversibel und nach der Entfernung der elektrischen Spannung bleibt eine mit makroskopischen piezoelektrischen Eigenschaften verknüpfte sogenannte remanente (=bleibende) Polarisierung zurück. Genauso kann nach dem Polen eine remanente Verzerrung festgestellt werden.

Ferroelektroelastische Keramiken finden auf vielfältige Weise im Bereich der Sensorik und Aktuatorik Anwendung [141]. Dabei werden der piezoelektrische Effekt, in Großsignalanwendungen aber auch direkt die ferroelektroelastischen Eigenschaften der Materialien ausgenutzt. Infolge der Geometrie typischer Bauteile sowie der Randbedingungen bilden sich während des Polungsvorgangs und im Betrieb inhomogene elektrische und mechanische Felder aus. Damit einhergehende Feldkonzentrationen können zum Versagen des Bauteils z. B. infolge von Rissfortschritt und Bruch führen. Dies kann bereits während des Polens oder auch unter zyklischer Betriebslast [79] geschehen. Neben Experimenten kön-

nen Simulationen wertvolle Beiträge liefern, um ein Bauteilversagen zu verstehen und zu verhindern. Darüber hinaus ist auch die Vorhersage und Optimierung der sich durch den Polungsvorgang einstellenden Bauteileigenschaften von Interesse [35, 105]. In ähnlicher Weise sind Simulationen für Großsignalanwendungen relevant.

Aus den vorstehenden Ausführungen leitet sich der Bedarf nach Simulationsmethoden ab, mit Hilfe derer das Verhalten von Bauteilen aus ferroelektroelastischen Keramiken realitätsgetreu abgebildet bzw. vorhergesagt werden kann. Im Rahmen einer kontinuumsmechanischen Betrachtung wird dabei häufig die Finite-Elemente-Methode (FEM) eingesetzt. Grundsätzlich sind Materialmodelle ein unabdingbarer Bestandteil kontinuumsbasierter Simulationsmethoden. Die Aufgabe eines Materialmodells besteht darin, das Materialverhalten am materiellen Punkt adäquat zu beschreiben.

Die gegenwärtig bekannten Materialmodelle für ferroelektroelastische Keramiken lassen sich im Wesentlichen in zwei Gruppen einteilen: 1) mikroelektromechanische phänomenologische Materialmodelle und 2) makroskopische phänomenologische Materialmodelle. Vertreter aus der ersten Gruppe werden im Folgenden kurz als „mikromechanische Modelle“ bezeichnet, während für Modelle aus der zweiten Gruppe die Bezeichnung „makroskopische Modelle“ verwendet wird.

Ein wesentlicher Bestandteil mikromechanischer Modelle ist die explizite Berücksichtigung des mikrostrukturellen Aufbaus ferroelektroelastischer keramischer Materialien. In diesem Zusammenhang sind zwar starke Vereinfachungen notwendig, um eine Handhabbarkeit der Modelle zu gewährleisten; aber dennoch ist zu erwarten, dass die nichtlineare Materialantwort auch für komplexe mehrachsige sowie nichtproportionale Lastfälle mit für Ingenieursanwendungen ausreichender Genauigkeit vorhergesagt werden kann. Ein bedeutender Nachteil mikromechanischer Modelle ist die hohe Zahl an Unbekannten, die während der numerischen Auswertung des Modells bestimmt werden müssen. Dies führt zu hohen Rechenzeiten. U. a. aus diesem Grund erscheint eine Anwendung mikromechanischer Modelle für Simulationen auf Bauteilebene zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht realistisch.

Im Gegensatz zu mikromechanischen Modellen erfolgt bei makroskopischen Modellen keine explizite Berücksichtigung des mikrostrukturellen Aufbaus der keramischen Materialien. Vielmehr wird eine Reihe von Anpassungsfunktionen und -parametern eingeführt. Deren Wahl ermöglicht eine Anpassung der mit dem Materialmodell berechneten Materialantworten an experimentelle Ergebnisse. Für den Anpassungsvorgang wird üblicherweise auf einfache, einachsige Experimente zurückgegriffen. Der Vorteil des makroskopischen Modellierungsansatzes besteht in der verhältnismäßig geringen Anzahl an unbekannten Größen, die während eines Lastinkrements numerisch bestimmt werden müssen. Daraus ergeben sich deutlich geringere Rechenzeiten als bei mikromechanischen Modellen. Weiterhin erlaubt die Struktur makroskopischer Modelle eine verhältnismäßig einfache Einbettung in die Finite-Elemente-Methode. Eine wesentliche Schwierigkeit makroskopischer Modelle besteht in der Beschreibung komplexer mehrachsiger sowie nichtproportionaler Lastsituationen. Dies ergibt sich aus der bereits angesprochenen Tatsache, dass diese Modelle meist anhand einfacher, einachsiger Experimente angepasst werden, während die Verallgemeinerung auf allgemeine Lastfälle heuristisch erfolgt. In der Folge sind unphysikalische Vorhersagen der makroskopischen Modelle nur schwer vermeidbar. Dieser Sachverhalt wurde in [134] und [136] eingehend untersucht. Die in den beiden genannten Arbeiten dargestellten Erkenntnisse lieferten die Motivation für die Entwicklung des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen „hybriden“ Materialmodells.

Das hybride Materialmodell kombiniert die Grundstruktur makroskopischer Materialmodelle mit einer Berücksichtigung der Mikrostruktur des Materials, die typischen mikromechanischen Modellen entnommen ist. Der Begriff „hybrid“ verweist auf diese Kombination. Ziel des hybriden Modells ist die Verknüpfung der Vorteile makroskopischer und mikromechanischer Modelle um eine Anwendbarkeit für Finite-Elemente-Simulationen komplexer Lastfälle insbesondere im Großsignalbereich zu erreichen.

In Kapitel 1 der vorliegenden Arbeit werden zunächst der mikrostrukturelle Aufbau sowie wesentliche Eigenschaften ferroelektroelastischer Keramiken beschrieben. In diesem Zusammenhang ist es erforderlich, bereits auf einige Aspekte der kontinuumsmechanischen Beschreibung dieser Materialien einzugehen. Anschließend erfolgt eine Darstellung des zur Kontinuumsbeschreibung gehörigen elektromechanischen Feldproblems. Den Abschluss des Kapitels bildet ein Literaturrückblick bzgl. der Materialmodellierung ferroelektroelastischer Keramiken. Kapitel 2 widmet sich der Darstellung des hybriden Materialmodells. Dabei wird zunächst kein Bezug auf ein konkretes Material genommen. Vielmehr wird das Modell in einer Allgemeinheit formuliert, die eine Anpassung für verschiedene ferroelektroelastische Keramiken zulässt. Das Kapitel 3 dient der Beschreibung der zur impliziten numerischen Auswertung des Modells notwendigen Diskretisierungsmethoden. In Kapitel 4 wird das Materialmodell auf Barium-Titanat-Keramiken angewendet. Hierbei erfolgt zuerst eine Bestimmung der Anpassungsparameter und -funktionen des hybriden Modells. Anschließend werden für ausgewählte Lastfälle mit dem Modell berechnete Materialantworten dargestellt und, soweit möglich, mit experimentellen Daten verglichen. Das Kapitel 5 behandelt die Anwendung des Materialmodells auf morphotrope PZT-Keramiken. Dabei wird zunächst die Übertragbarkeit der für Barium-Titanat verwendeten Modellannahmen diskutiert. Aus den in diesem Zusammenhang gewonnenen Erkenntnissen ergibt sich die Notwendigkeit einer eingehenden Beschreibung der aus der Literatur bekannten experimentellen Befunde bzgl. der Mikrostruktur von morphotropen PZT-Keramiken. Basierend auf diesen wird ein modifiziertes Modell vorgeschlagen, welches die Berücksichtigung einer monoklinen Phase beinhaltet. Die mit diesem modifizierten Modell berechnete bzw. vorhergesagte Materialantwort wird mit experimentellen Daten verglichen. Die abschließenden Kapitel 6 und 7 dienen der Bewertung des hybriden Modellierungsansatzes sowie der Zusammenfassung der Arbeit. Außerdem wird ein Ausblick hinsichtlich möglicher weiterführender Arbeiten gegeben.

1. Grundlagen

1.1. Ferroelektroelastische Keramiken

Wie bereits erwähnt, berücksichtigt das in dieser Arbeit vorgestellte hybride Materialmodell auf stark vereinfachte Weise den mikrostrukturellen Aufbau ferroelektroelastischer Keramiken. Daher wird im Folgenden ein kurzer Überblick über wesentliche Aspekte dieses mikrostrukturellen Aufbaus gegeben. Ferner erfolgt eine Diskussion der Auswirkungen elektrischer Felder und mechanischer Spannungen auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene. Als Grundlage für diese Ausführungen werden einige wesentliche Elemente der kontinuumsmechanischen Beschreibung auf beiden Ebenen an entsprechender Stelle behandelt.

Die Darstellungen beschränken sich weitgehend auf die Aspekte, welche für die vorliegende Arbeit relevant sind. Zusätzliche Informationen sind beispielsweise im Fachbuch [67] und im Übersichtsartikel [72] sowie in den darin zitierten Literaturstellen zu finden. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass sich die Ausführungen auf für technische Anwendungen gebräuchliche ferroelektroelastische Keramiken beziehen und einige der getroffenen Aussagen nicht ausnahmslos gültig sind.

1.1.1. Einkristall/Korn

Die meisten ferroelektroelastischen Materialien liegen bei Temperaturen oberhalb des sogenannten Curie-Punkts T_C in einer unpolaren Phase ohne intrinsischen elektrischen Dipol vor. Diese wird im Folgenden als „Hochtemperaturphase“ bezeichnet. Es besteht auch die Möglichkeit, dass in der Hochtemperaturphase zwar intrinsische elektrische Dipole vorliegen, diese aber einer räumlichen und/oder zeitlichen Unordnung unterliegen und daher makroskopisch nicht in Erscheinung treten. Die Besonderheiten dieses Falls werden im Weiteren nicht explizit betrachtet. Beim Unterschreiten des Curie-Punkts bildet sich ein intrinsisches elektrisches Dipolmoment aus, dessen Betrag temperaturabhängig ist. Letzteres wird mit dem Begriff Pyroelektrizität in Verbindung gebracht. Während der weiteren Abkühlung kann es zu zusätzlichen Phasenübergängen kommen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Existenz eines Curie-Punkts vorausgesetzt. Außerdem ist es für die weiteren Ausführungen von Bedeutung, dass sich der Begriff „Einkristall“ auf einen materiellen Bereich bezieht, innerhalb dessen oberhalb des Curie-Punkts ein homogenes Kristallgitter vorliegt. Im Polykristall wird ein solcher Bereich als „Korn“ bezeichnet. Der Einfachheit halber beziehen sich die Ausführungen in diesem Abschnitt auf einphasige Körner bzw. Einkristalle.

Einheitszelle

Oft liegt den Einkristallen bzw. Körnern eine Kristallstruktur vom Perowskit-Typ mit der chemischen Formel ABX_3 zugrunde. Dies trifft auch auf die in dieser Arbeit besprochenen

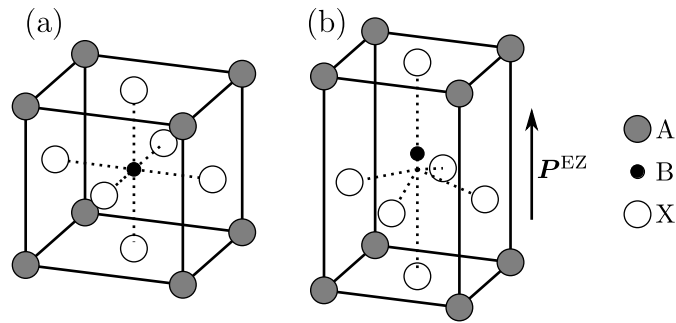


Abbildung 1.1.: Einheitszelle vom Perowskit-Typ: (a) Kubische perowskitische Einheitszelle; (b) Tetragonale perowskitische Einheitszelle (Gestaltänderung gegenüber der kubischen perowskitischen Einheitszelle stark überhöht gezeichnet).

Materialien zu. Aus diesem Grund wird für die folgenden Erläuterungen exemplarisch auf die Perowskit-Struktur Bezug genommen.

Die Begriffe „Perowskit-Typ“ bzw. „perowskitisch“ beziehen sich auf die Anordnung der Ionen im Kristall und leiten sich vom Mineral Perowskit (Calcium-Titan-Oxid, chemische Formel CaTiO_3) ab. Als Prototyp für diese Anordnung kann die in Abb. 1.1 (a) dargestellte kubische perowskitische Einheitszelle betrachtet werden. Die A-Ionen bilden die Ecken der würfelförmigen Einheitszelle. Auf den Würfflächen sind die X-Ionen flächenzentriert angeordnet. Letztere sind in vielen Fällen Sauerstoff-Ionen (O^{2-}). Die X-Ionen formen einen Oktaederkäfig, in dessen Zentrum das B-Ion sitzt. Aufgrund der vorhandenen Symmetrien fallen die Ladungsschwerpunkte positiver und negativer Ladungen zusammen (hierbei ist zu beachten, dass Ionen an mehreren benachbarten Einheitszellen beteiligt sein können). In der Folge ist die kubische perowskitische Einheitszelle mit keinem intrinsischen elektrischen Dipolmoment verbunden. Andere Beispiele für perowskitische Einheitszellen ergeben sich aus der kubischen Form durch geringfügige Verschiebungen der Ionen. Dies ist in Abb. 1.1 (b) schematisch anhand einer tetragonalen Einheitszelle angedeutet. Da in dem gezeigten Fall die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht mehr aufeinander fallen, liegt ein intrinsisches elektrisches Dipolmoment \mathbf{P}^{EZ} vor. Dessen Vorhandensein ist eine Voraussetzung für das Auftreten ferroelektrischen Verhaltens in einem Einkristall bzw. Korn. Die aus den Ionenverschiebungen resultierende Änderung der Gestalt der Einheitszelle ist typischerweise sehr klein gegenüber den ursprünglichen Abmessungen der kubischen perowskitischen Einheitszelle. Bei grober Betrachtung liegen deshalb auch nach dem Stattfinden der Ionenverschiebungen noch näherungsweise die Symmetrieeigenschaften der kubischen perowskitischen Einheitszelle vor. Daher werden die aus den Ionenverschiebungen resultierenden Einheitszellen auch als „pseudosymmetrisch“ bezeichnet. Für viele Überlegungen in dieser Arbeit spielt die „Gitterverzerrung“, welche die Gestalt der kubischen Einheitszelle in die einer anderen Einheitszelle überführt, eine herausgehobene Rolle. Bei Verwendung des Begriffs Gitterverzerrung erfolgt meist kein nochmaliger expliziter Hinweis auf den Bezug zur kubischen Einheitszelle. So wird beispielsweise zur Beschreibung der Gestalt der in Abb. 1.1 (b) gezeigten Einheitszelle der Begriff „tetragonale Gitterverzerrung“ verwendet.

Aufgrund der Möglichkeit, dass sich die X-Oktaeder gegeneinander verdrehen, können recht komplizierte Strukturen vom Perowskit-Typ entstehen [40]. Diese Verdrehungen sind

für die ferroelektrischen Eigenschaften des Kristalls nur von untergeordneter Bedeutung und werden hier nicht weiter betrachtet.

Der Typ eines bestimmten Ions muss nicht überall im Kristallgitter identisch sein. Im Beispiel von PZT lautet die chemische Formel $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, wobei $0 < x < 1$ den molaren Titananteil beschreibt. D. h., es nehmen sowohl Zirkonium- als auch Titan-Ionen die Rolle des B-Ions ein.

Domänen

Wie bereits angemerkt, sind ferroelektroelastische Eigenschaften stets mit dem Vorhandensein mehrerer möglicher kristallografischer Orientierungen des intrinsischen elektrischen Dipols verbunden. In der Praxis wird beobachtet, dass sich bei Unterschreiten des Curie-Punkts in einem Einkristall oder Korn mehrere zusammenhängende Bereiche ausbilden, innerhalb derer die Dipolorientierung jeweils weitgehend homogen ist. Diese Bereiche werden als Domänen bezeichnet. Dabei gibt es verschiedene „Domänenvarianten“, welche sich durch die Richtung des intrinsischen Dipols unterscheiden. Z. B. für die tetragonale perowskitische Einheitszelle in Abb. 1.1 (b) zeigt der intrinsische Dipol in Richtung eines der X-Ionen, woraus sich sechs gleichberechtigte Möglichkeiten der Dipolorientierung und somit sechs Domänenvarianten ergeben.

Domänen mit verschiedener Orientierung des intrinsischen elektrischen Dipols werden durch Domänenwände getrennt. Von diesen sind verschiedene Typen möglich, welche sich aus den Eigenschaften der Einheitszelle ergeben. Im Falle der tetragonalen perowskitischen Einheitszelle kann sich die intrinsische Dipolrichtung um 90° oder 180° über die Domänenwand hinweg ändern. Man spricht dann von „ 90° -“ bzw. „ 180° -Domänenwänden“.

In vielen Fällen ordnen sich die Domänen in bestimmten Mustern an, wobei auch die Orientierung der Domänenwände nicht willkürlich ist [1, 86]. In diesem Zusammenhang spielt der Wettbewerb zwischen der Energie von Eigenfeldern (mechanische Eigenspannungen und elektrische Eigenfelder) und der Domänenwandenergie eine wichtige Rolle.

Mikroskopische Kontinuumsbeschreibung

Da die Domänenabmessungen typischerweise sehr viel größer als die charakteristischen Abmessungen der Einheitszelle sind, ist eine kontinuumsmechanische Beschreibung der Domänen möglich. Die atomare Struktur des Materials wird dann nicht mehr aufgelöst. Es werden der mikroskopische mechanische Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}^{\text{mikro}}$, der mikroskopische elektrische Feldvektor $\boldsymbol{E}^{\text{mikro}}$, der mikroskopische Verzerrungstensor $\boldsymbol{\epsilon}^{\text{mikro}}$ und der mikroskopische elektrische Verschiebungsflussdichtevektor $\boldsymbol{D}^{\text{mikro}}$ eingeführt. Diese Feldgrößen müssen bestimmte (Differential-)Gleichungen sowie Sprungbedingungen und Randbedingungen erfüllen, auf welche später näher eingegangen wird. Es sei allerdings an dieser Stelle schon angemerkt, dass im Rahmen der gesamten Arbeit von betragsmäßig kleinen Gradienten des mikroskopischen Verschiebungsvektors $\boldsymbol{u}^{\text{mikro}}$ ausgegangen wird, so dass die Auswirkungen von Geometrieänderungen gegenüber der Ausgangskonfiguration vernachlässigt werden können. In der Folge entspricht $\boldsymbol{\epsilon}^{\text{mikro}}$ dem infinitesimalen Verzerrungstensor. Eine bedeutsame Eigenschaft der eingeführten „mikroskopischen“ Feldgrößen ist, dass in deren Bestimmung die konkrete Domänenstruktur einfließt. Daher unterliegen diese Feldgrößen erheblichen Schwankungen über Längen hinweg, die mit der kleinsten charakteristischen Domänenabmessung vergleichbar sind.

Theoretische Untersuchungen [96] haben übereinstimmend mit Experimenten [95] ergeben, dass Domänenwanddicken in der Größenordnung der Einheitszellabmessungen zu erwarten sind. Demzufolge stellen Domänenwände relativ „scharfe“ Übergänge dar und ihr Anteil am Gesamtvolumen eines Einkristalls oder Korns ist gering. Deshalb ist damit zu rechnen, dass Domänenwände in guter Näherung als Sprungflächen behandelt werden können.

Im Rahmen der Kontinuumsbetrachtung wird das intrinsische elektrische Dipolmoment \mathbf{P}^{EZ} einer Einheitszelle auf deren Volumen V^{EZ} bezogen¹. Die daraus folgende Größe $\mathbf{P}^{\text{S}} = \mathbf{P}^{\text{EZ}}/V^{\text{EZ}}$ wird als spontaner Polarisationsvektor und dessen Betrag P^{S} als spontane Polarisation bezeichnet. In Analogie zum spontanen Polarisationsvektor erfolgt auch die Einführung eines spontanen Verzerrungstensors $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{S}}$, welcher die schon angesprochene Gitterverzerrung beschreibt. Wenn keine Mischungen verschiedener Phasen auftreten, ist es meist nicht erforderlich, Volumenänderungen im spontanen Verzerrungstensor zu berücksichtigen. Der spontane Polarisationsvektor \mathbf{P}^{S} und der spontane Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{S}}$ werden innerhalb einer Domäne als homogen angenommen. Über Domänenwände hinweg ändern sich diese Größen aber sprunghaft, sodass sie in Bezug auf einen Einkristall bzw. ein Korn einer Ortsabhängigkeit unterliegen.

Einfluss elektrischer Felder und mechanischer Spannungen

Bei den bisherigen Ausführungen wurden die Auswirkungen von (mikroskopischen) elektrischen Feldern und (mikroskopischen) mechanischen Spannungen noch nicht berücksichtigt. Diese setzen sich aus mit äußeren Lasten assoziierten Beiträgen sowie elektrischen Eigenfeldern und mechanischen Eigenspannungen zusammen. Letztere sind eine Folge der Inhomogenität des Materials auf mikroskopischer Ebene, welche sich beispielsweise in der Ortsabhängigkeit des spontanen Polarisationsvektors und des spontanen Verzerrungstensors ausdrückt.

Es wird angenommen, dass der (mikroskopische) Verzerrungstensor und elektrische Verschiebungsflussdichtevektor an einem materiellen Punkt innerhalb einer Domäne folgendermaßen zerlegt werden können:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{kl}^{\text{mikro}} &= \varepsilon_{kl}^{\text{mikro,rev}} + \varepsilon_{kl}^{\text{S}} \\ D_k^{\text{mikro}} &= D_k^{\text{mikro,rev}} + P_k^{\text{S}}.\end{aligned}\tag{1.1}$$

Hierbei sind $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{mikro,rev}}$ und $\mathbf{D}^{\text{mikro,rev}}$ reversible Beiträge zur Verzerrung bzw. zur elektrischen Verschiebungsflussdichte, welche von der mechanischen Spannung $\boldsymbol{\sigma}^{\text{mikro}}$ und vom elektrischen Feld $\mathbf{E}^{\text{mikro}}$ abhängen. Sowohl $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{mikro,rev}}$ als auch $\mathbf{D}^{\text{mikro,rev}}$ verschwinden bei Abwesenheit mechanischer Spannungen und elektrischer Felder. Anschaulich kann man sich die Beiträge $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{mikro,rev}}$ und $\mathbf{D}^{\text{mikro,rev}}$ als durch reversible feldinduzierte Änderungen der Ionenpositionen in der Einheitszelle verursacht vorstellen. Dieses Bild ist allerdings schon aufgrund der starken Idealisierung der Ionenbindung unvollständig. Piezoelektrische Materialien weisen in einer Umgebung von $(\boldsymbol{\sigma}^{\text{mikro}} = \mathbf{0}, \mathbf{E}^{\text{mikro}} = \mathbf{0})$ einen linearen Zusammenhang zwischen $(\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{mikro,rev}}, \mathbf{D}^{\text{mikro,rev}})$ und $(\boldsymbol{\sigma}^{\text{mikro}}, \mathbf{E}^{\text{mikro}})$ auf. Führen mechanische Spannungen zur Änderung von $\mathbf{D}^{\text{mikro,rev}}$, spricht man dabei vom „direkten piezoelektri-

¹Wenn innerhalb einer Domäne Fluktuationen des intrinsischen elektrischen Dipolmoments zwischen benachbarten Einheitszellen vorliegen, ist zusätzlich noch über eine hinreichend große Anzahl an Einheitszellen zu mitteln, um eine kontinuumsmechanisch verwertbare Größe zu erhalten.

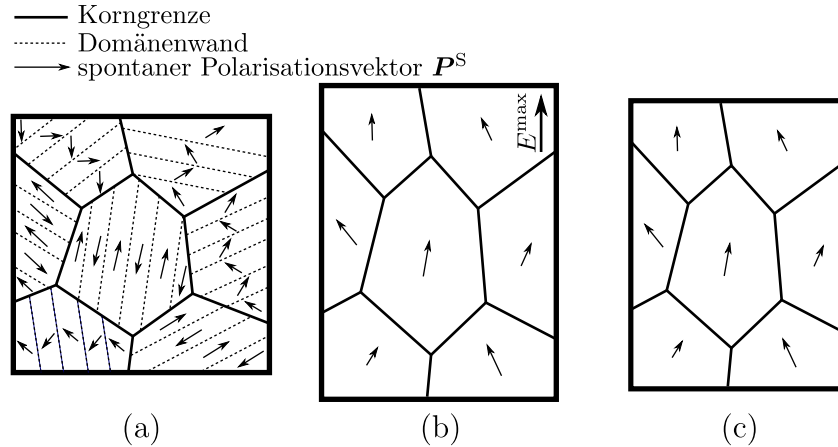


Abbildung 1.2.: Schematisch dargestellter ebener Ausschnitt der Korn- und Domänenstruktur einer ferroelektroelastischen Keramik nach [72, 134]: (a) Getempelter Zustand; (b) Polungsvorgang durch Aufbringung des elektrischen Feldes E^{\max} ; (c) Zustand nach dem Entfernen des elektrischen Feldes.

schen Effekt“. Verursachen elektrische Felder eine Änderung von $\epsilon^{\text{mikro,rev}}$, bezeichnet man dies als „inversen piezoelektrischen Effekt“.

Elektrische Felder und mechanische Spannungen können auch zu einer gerichteten Umorientierung der intrinsischen elektrischen Dipole führen. Dieser Vorgang wird als „Umklappen“ bezeichnet und äußert sich in den Gleichungen (1.1) durch die Änderung von \mathbf{P}^S und (möglicherweise) ϵ^S sowie den Beziehungen zur Bestimmung von $\mathbf{D}^{\text{mikro,rev}}$ und $\epsilon^{\text{mikro,rev}}$. In der Realität erfolgt das Umklappen zum einen durch die Bildung und das Wachstum von Domänenkeimen innerhalb bestehender Domänen [95]. Zum anderen können auch Domänenwände ihre Position ändern, was als Domänenwandbewegung bezeichnet wird. Experimentelle Daten und theoretische Überlegungen deuten darauf hin, dass auch die Domänenwandbewegung auf der Bildung stabiler Domänenkeime sowie deren Ausbreitung beruht [102, 130]. Umklappprozesse werden oft als rein irreversible Vorgänge dargestellt, wobei deren Ablaufgeschwindigkeit stark von der Lasthöhe und der Temperatur abhängt [86, 95, 100–102]. Experimentelle und theoretische Untersuchungen lassen aber den Schluss zu, dass in gewissen Grenzen auch eine reversible Domänenwandbewegung möglich ist [36, 151, 152].

Elektrische Felder und mechanische Spannungen können prinzipiell auch zu Phasentransformationen führen. So berichten Sani u. a. [121] von einer Phasentransformation in morphotropem $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ bei sehr hohen hydrostatischen Drücken von mehreren GPa. Die Möglichkeit lastinduzierter Phasenumwandlungen wurde ebenfalls von Seo u. a. [128] sowie Franzbach u. a. [33] für morphotropes PZT in Betracht gezogen.

1.1.2. Polykristall

Herstellungsvorgang

Ein Polykristall bzw. ein Bauteil aus einem polykristallinen Material besteht aus einer großen Zahl an (einkristallinen) Körnern, welche durch Korngrenzen getrennt sind. Dieser Kornverbund wird durch Sintern hergestellt. Dem eigentlichen Sintervorgang gehen

eine Reihe an Prozessschritten zur Herstellung des Grünlings voraus. Deren genauer Ablauf sowie die Bedingungen während des Sinterns sind von erheblicher Bedeutung für die Eigenschaften des polykristallinen Materials. Dies betrifft beispielsweise dessen Polarisierbarkeit und Permittivität.

Eine wesentliche Folge des Herstellungsvorgangs technischer ferroelektroelastischer Keramiken ist eine weitgehend willkürliche Verteilung der Kristallgitterorientierungen der Körner (die Kristallgitterorientierung eines Kornes wird im Folgenden als „Kornorientierung“ bezeichnet). Bei Betrachtung eines materiellen Volumens mit deutlich größeren Abmessungen als der Korngröße kann daher mit guter Näherung von einer gleichmäßigen Verteilung an Kornorientierungen in diesem Volumen ausgegangen werden. Typische Sintertemperaturen liegen oberhalb des Curie-Punkts T_C . Domänen bilden sich erst im Zuge der Unterschreitung von T_C während des anschließenden Abkühlvorgangs aus. Dabei sind alle Domänenvarianten aus statistischer Sicht gleichberechtigt. Wie bereits erwähnt, können elektrische und mechanische Lasten zu einem gerichteten Umklappen zwischen den Domänenvarianten führen. Hierdurch wird deren statistische Gleichberechtigung zerstört und eine Vorzugsrichtung in das polykristalline Material eingebracht. Durch erneutes Erhitzen über T_C hinaus und anschließendes Abkühlen kann aber wieder der vorzugsrichtungsfreie Ausgangszustand hergestellt werden. Eine Keramik in diesem Zustand wird im Folgenden als „getempert“ bezeichnet. Die Abb. 1.2 (a) zeigt schematisch einen materiellen Ausschnitt aus einer solchen getemperten Keramik.

Makroskopische Kontinuumsbeschreibung

Sowohl für die Modellierung des Verhaltens von polykristallinen ferroelektroelastischen Keramiken als auch für die Interpretation von experimentellen Ergebnissen wird häufig von der „makroskopischen“ Kontinuumsbeschreibung Gebrauch gemacht. Im Rahmen dieser erfolgt keine Auflösung der aus Körnern und Domänen bestehenden Mikrostruktur. Vielmehr wird nur noch das „mittlere“ bzw. „verschmierte“ Verhalten der Körner betrachtet. Dies ist nur dann zulässig, wenn die Abmessungen der zu untersuchenden Bauteile bzw. Proben deutlich größer als die Kornabmessungen sind. Für viele ferroelektroelastische Keramiken liegt die Korngröße in der Größenordnung von $1\,\mu\text{m} - 10\,\mu\text{m}$. Im Gegensatz dazu besitzen typische Bauteile Abmessungen in der Größenordnung von $1\,\text{mm} - 10\,\text{mm}$. Folglich ist meist eine makroskopische Kontinuumsbeschreibung möglich. Eine genaue Prüfung dieses Sachverhalts ist aber in jedem Fall unabdingbar.

In der makroskopischen Kontinuumsbeschreibung werden der makroskopische mechanische Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}^{\text{makro}}$, der makroskopische elektrische Feldvektor $\boldsymbol{E}^{\text{makro}}$, der makroskopische (infinitesimale) Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{makro}}$ und der makroskopische elektrische Verschiebungsflussdichtevektor $\boldsymbol{D}^{\text{makro}}$ eingeführt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der hochgestellte Zusatz „makro“ weggelassen, da sich ein Großteil der Ausführungen auf diese makroskopischen Feldgrößen bezieht.

Es wird angenommen, dass ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Geschichte von $(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{E})$ und der Geschichte von $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D})$ am materiellen Punkt besteht („einfaches Material“). Infolge der bereits angesprochenen Zufälligkeit der Kornorientierungen und der Gleichberechtigung aller Domänenvarianten weisen polykristalline ferroelektroelastische Keramiken isotrope Eigenschaften bzgl. des getemperten Zustandes auf. D. h., die Orientierung des Materials ist ohne Einfluss auf den Zusammenhang zwischen den vom getemperten Zustand ausgehenden Geschichten von $(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{E})$ und $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D})$.

Liegt für $(\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0}, \boldsymbol{E} = \mathbf{0})$ ein nichtverschwindender Verzerrungstensor und/oder ein nichtverschwindender elektrischer Verschiebungsflussdichtevektor vor, so spricht man von einer remanenten Verzerrung $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ bzw. einer remanenten Polarisation \boldsymbol{P}^r . Diese Größen sind durch $\boldsymbol{\varepsilon}^r = \boldsymbol{\varepsilon}|_{\boldsymbol{\sigma}=\mathbf{0}, \boldsymbol{E}=\mathbf{0}}$ und $\boldsymbol{P}^r = \boldsymbol{D}|_{\boldsymbol{\sigma}=\mathbf{0}, \boldsymbol{E}=\mathbf{0}}$ gegeben.

Polungsvorgang

Aufgrund der angesprochenen Isotropie ist makroskopisches piezoelektrisches Verhalten für das getemperte Material ausgeschlossen. In diesem Zusammenhang ist makroskopische Piezoelektrizität im Sinne einer reversiblen Änderung von $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D})$ unter der Wirkung von $(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{E})$ zu verstehen, welche in einer Umgebung von $(\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0}, \boldsymbol{E} = \mathbf{0})$ durch eine lineare Beziehung beschrieben werden kann.

Um ein keramisches Material mit makroskopischen piezoelektrischen Eigenschaften zu erhalten, muss es gepolt werden. Hierzu wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung ein makroskopisches elektrisches Feld erzeugt. Es sei angenommen, dass dessen Betrag E^{\max} sehr groß im Vergleich zu derjenigen elektrischen Feldstärke ist, bei welcher auf mikroskopischer Ebene ausgeprägte Umklappprozesse beginnen. In der Folge richten sich die intrinsischen elektrischen Dipole so aus, dass ihre Orientierung möglichst gut mit der des elektrischen Feldes übereinstimmt. Dieser Zustand ist in der Abb. 1.2 (b) gezeigt. Bedingt durch die unveränderliche Kristallgitterorientierung ist eine exakte Ausrichtung der intrinsischen Dipole in Richtung des elektrischen Feldes nur für sehr wenige, günstig orientierte Körner möglich. Aus diesem Grund ist der nach Wegnahme des elektrischen Feldes erreichbare Betrag des remanenten Polarisationsvektors stets kleiner als die spontane Polarisation. Weiterhin ist anzumerken, dass die Darstellung der Mikrostruktur in Abb. 1.2 (b) stark idealisiert ist. In der Praxis ist eine vollständige Ausrichtung aller intrinsischen Dipole in einer Art- und Weise, dass alle Körner nur noch aus einer Domäne aufgebaut sind, in der Regel nicht zu erreichen. In Abb. 1.2 (b) ist auch eine makroskopische Dehnung sichtbar. Diese besteht einerseits aus einem makroskopischen piezoelektrischen Beitrag. Letzterer tritt auf, da es nun eine Vorzugsrichtung für die intrinsischen Dipole gibt. Andererseits ist auch ein Dehnungsbeitrag vorhanden, welcher durch die Änderung des spontanen Verzerrungstensors während des Umklappens verursacht wird. Nach Entlastung auf $\boldsymbol{E} = \mathbf{0}$ geht die makroskopische piezoelektrische Dehnung auf null zurück. Im Gegensatz dazu bleiben eine remanente Polarisation und eine remanente Dehnung zurück. Auch hier ist die entsprechende Darstellung in Abb. 1.2 (c) stark idealisiert. Praktisch kommt es aufgrund der Kornwechselwirkungen zu Rückklappprozessen, welche für manche Materialien (z. B. Barium-Titanat-Keramiken) beträchtlich sein können.

Nach dem Polungsvorgang weist das polykristalline Material die gewünschten makroskopischen piezoelektrischen Eigenschaften auf und wird als „gepolt“ bezeichnet.

Es ist hinzuzufügen, dass das Polen teilweise bei erhöhten Temperaturen (aber unterhalb von T_C) und unter Verwendung langer Haltezeiten für die elektrische Last durchgeführt werden muss, um eine ausreichende Ausrichtung der intrinsischen elektrischen Dipole zu erzielen.

Einfluss makroskopischer elektrischer Felder

Die Untersuchung der Wirkung makroskopischer elektrischer Felder erfolgt häufig in sogenannten „bipolaren“ Versuchen. Hierbei wird im Anschluss an eine vom getemperten Zustand ausgehende Erstbelastung mit dem elektrischen Feld $E = E^{\max}$ (Polungsvorgang)

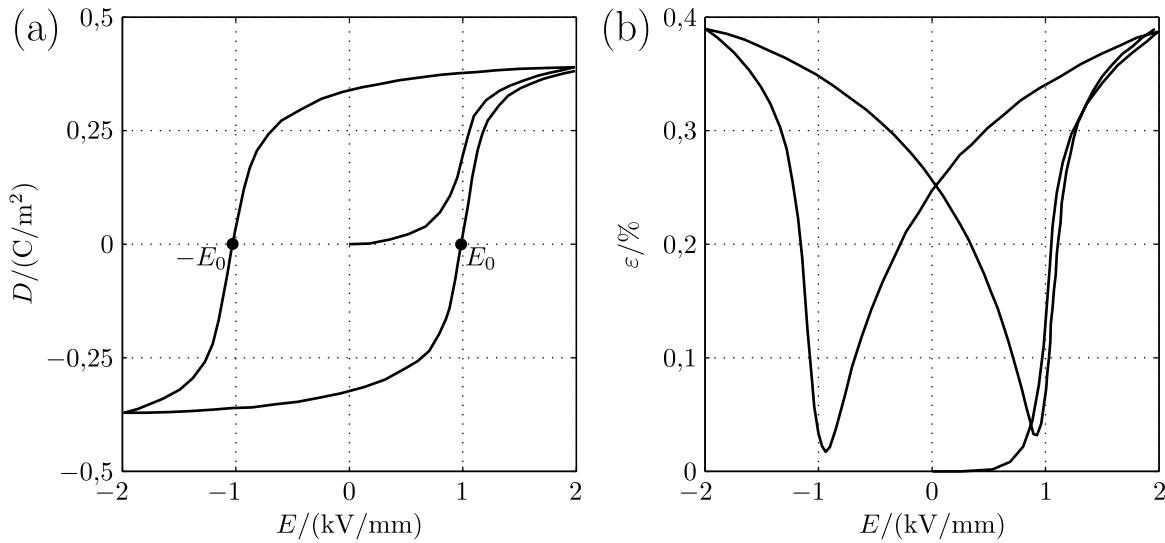


Abbildung 1.3.: Vom getemperten Zustand ausgehende Erstbelastung sowie erster vollständiger bipolarer Zyklus für die PZT-Keramik PIC151 mit einem Betrag der Belastungsgeschwindigkeit von $0,08 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s})$ [153]: (a) E - D -Kurve (Polarisationshysteresis); (b) E - ε -Kurve (Schmetterlingskurve).

ein elektrisches Feld zyklisch zwischen dem Maximalwert $E = E^{\max}$ und dem Minimalwert $E = -E^{\max}$ variiert. Eine typische Materialantwort in Form der zur Lastrichtung gehörigen elektrischen Verschiebungsflussdichte D und der Dehnung ε ist in Abb. 1.3 (a) bzw. 1.3 (b) für die morphotrope PZT-Keramik PIC151 (PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland) gezeigt. Dabei sind die Erstbelastung von $E = 0$ auf $E = E^{\max} = 2 \text{ kV}/\text{mm}$ sowie ein vollständiger bipolarer Zyklus von $E = E^{\max}$ auf $E = -E^{\max}$ und zurück auf $E = E^{\max}$ dargestellt. Zunächst soll die „Polarisationshysteresis“ in Abb. 1.3 (a) diskutiert werden. Ausgehend vom getemperten Zustand ($E = 0$, $D = 0$) steigt anfangs die elektrische Verschiebungsflussdichte D mit der Erhöhung des elektrischen Feldes nur leicht an. Dieser Anstieg ist einerseits auf (reversibles) dielektrisches Materialverhalten zurückzuführen. Andererseits legen weiterführende experimentelle Untersuchungen von Zhou u. a. [160] nahe, dass bereits bei geringen elektrischen Feldern um $E \approx 0,3 \text{ kV}/\text{mm}$ erste Umklappprozesse stattfinden. Eine mögliche Ursache hierfür sind aus dem Herstellungsprozess der Keramik resultierende Eigenspannungen und elektrische Eigenfelder [103]. Infolge weiterer Erhöhung der Last tritt ausgeprägtes Umklappen auf, was sich in der Abbildung in einem starken Anstieg der E - D -Kurve in der Umgebung von $E \approx 1,0 \text{ kV}/\text{mm}$ äußert. Anschließend ist eine Abflachung der Kurve zu verzeichnen. Dieser Vorgang wird mit dem Begriff „Sättigung“ in Verbindung gebracht und lässt sich dadurch erklären, dass die intrinsischen Dipole weitgehend mit dem elektrischen Feld ausgerichtet sind. Allerdings weist die auf die Erstbelastung folgende Entlastungskurve am Umkehrpunkt der Last einen anderen Anstieg als die Belastungskurve auf. Dies zeigt, dass die Ausrichtung der Dipole noch nicht vollständig ist. Andernfalls würde nur reversibles Materialverhalten auftreten und es wäre der gleiche Anstieg für die Belastungs- und Entlastungskurve zu erwarten. Im Zuge der Entlastung kommt es bereits vor Erreichen von $E = 0 \text{ kV}/\text{mm}$ zu ersten Rückklappvorgängen [160]. Ausgeprägtes Umklappen findet dann bei Belastung in die Gegenrichtung in der Umgebung von $E \approx -1,0 \text{ kV}/\text{mm}$ statt. Bei dieser Last ist auch

der Nulldurchgang für die elektrische Verschiebungsflussdichte D zu finden. Der zugehörige Betrag des elektrischen Feldes wird als Koerzitivfeldstärke E_0 bezeichnet. Diese ist ein charakteristischer Kennwert für ferroelektroelastische Keramiken und gibt an, welches der ursprünglichen Polung entgegengesetzte elektrische Feld notwendig ist, um eine bis in die Sättigung gepolte Keramik wieder vollständig zu depolarisieren bzw. die elektrische Verschiebungsflussdichte auf $D = 0$ zurück zu bringen. Weitere Belastung in Richtung von $E = -E^{\max}$ führt zu einer Änderung des Vorzeichens von D . Anschließend tritt ein ähnliches Sättigungsverhalten wie bei der Erstbelastung ein. Bei erneuter Entlastung und Gegenbelastung sowie weiteren Lastwechseln wiederholt sich der beschriebene Vorgang. Für die in Abb. 1.3 (b) dargestellte E - ε -Kurve gilt ein Großteil der für die Polarisationshysterese getroffenen Aussagen in gleicher Weise. Der wesentliche qualitative Unterschied besteht darin, dass die Dehnung in der Nähe der Koerzitivfeldstärke E_0 keinen Nulldurchgang sondern ein Minimum durchläuft. Anschaulich lässt sich dieses Verhalten anhand der in Abb. 1.1 (b) gezeigten tetragonalen perowskitischen Einheitszelle verstehen: Bei einer Umkehr des intrinsischen Dipols kommt es zu keiner Änderung der Form der Einheitszelle und somit zu keiner Dehnungsänderung. D. h., die im Sättigungszustand erreichte Dehnung ist im Gegensatz zur elektrischen Verschiebungsflussdichte unabhängig vom Vorzeichen des elektrischen Feldes. Mathematisch ist das Verhalten durch den unterschiedlichen tensoriellen Charakter der elektrischen Verschiebungsflussdichte (Vektor) und der Verzerrung (Tensor zweiter Stufe) erklärbar. Die Ausprägung des Minimums der Dehnung in der Umgebung der Koerzitivfeldstärke hängt stark vom Material und den stattfindenden Umklappprozessen ab. Die typische Form der auch als „Schmetterlingskurve“ bezeichneten E - ε -Kurve bleibt aber beispielsweise auch dann erhalten, wenn rein ferroelektrisches Umklappen ohne Änderung der spontanen Verzerrung vorliegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Dehnung auch ein piezoelektrischer Beitrag enthalten ist.

Einfluss makroskopischer mechanischer Spannungen

Zur Untersuchung der Wirkung makroskopischer mechanischer Spannungen werden oft einachsige Kompressionsversuche herangezogen. Dabei erfolgt die zyklische Aufbringung einer mechanischen Druckspannung zwischen $\sigma = 0$ und $\sigma = -\sigma^{\max}$. Bzgl. des Ausgangszustandes des Materials vor Aufbringung der mechanischen Belastung werden die Fälle der getemperten und der gepolten Keramik unterschieden. Für den gepolten Ausgangszustand wird die mechanische Spannung in Richtung der Polungsachse aufgebracht. Typische resultierende ε - σ -Kurven sind für beide Fälle in Abb. 1.4 für PIC151 dargestellt. Ähnlich wie bei der Polarisationshysterese beginnt die Erstbelastung ausgehend vom getemperten Zustand ($\varepsilon = 0$, $\sigma = 0$) mit weitgehend reversiblen Materialverhalten, wobei aber schon bei geringen mechanischen Spannungen erste Umklappvorgänge stattfinden. Bei Erhöhung der Druckspannung folgt ein durch ausgeprägtes Umklappen gekennzeichnete Bereich. Dem schließt sich ein deutlich erkennbarer Sättigungsbereich an. Bei nachfolgender zyklischer Änderung der Last zwischen $\sigma = -\sigma^{\max}$ und $\sigma = 0$ liegt für das betrachtete Material weitgehend reversibles Verhalten bzw. eine geringe Dehnungshysterese vor. Im Falle der vorgepolten Keramik ist das Verhalten sehr ähnlich. Allerdings beginnt die Erstbelastung bei einer positiven Dehnung, welche der remanenten Dehnung nach dem Polungsvorgang entspricht. Die benötigte mechanische Spannung um die anfänglich vorhandene Dehnung auf null zu bringen, wird als Koerzitivspannung σ_0 bezeichnet. Ein nicht aus der Abbil-

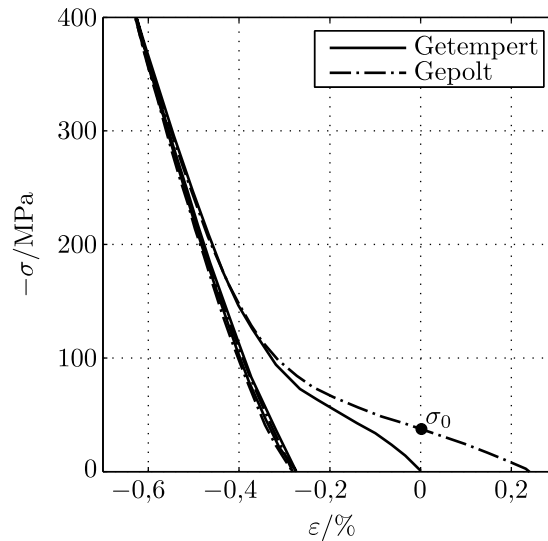


Abbildung 1.4.: Mechanische Erstbelastung und erster vollständiger Kompressions-Zyklus für eine getemperte/gepolte PZT-Keramik PIC151 mit einem Betrag der Belastungsgeschwindigkeit von 5 MPa/s [153].

deutlicher Aspekt ist, dass die Druckspannung auch zu einer teilweisen Zerstörung des Polungszustandes führt.

Die für bipolare Experimente und Kompressionsversuche getroffenen Aussagen gelten in ähnlicher Weise auch für andere ferroelektroelastische Keramiken als PIC151. Allerdings sind die Details der Materialantwort stark vom Material und dessen Herstellungsvorgang abhängig. Wesentliche Unterschiede liegen hier beispielsweise im Anstieg der Polarisationshysterese während des Umpolens (Verfestigungsverhalten) und in den notwendigen Lasten um (mechanisches) Sättigungsverhalten hervorzurufen. Für Barium-Titanat wird zum Beispiel für realistische Lasten nahezu keine Sättigung der remanenten Dehnung beobachtet.

Abhängigkeit der Materialantwort von der Belastungsgeschwindigkeit/-rate

Es ist zu erwarten, dass sich die am Einkristall beobachtete Abhängigkeit der Umklappgeschwindigkeit von der Lasthöhe auch beim Polykristall äußert. Dies wurde in einer Reihe von Experimenten für PZT-Keramiken bestätigt. Wird beispielsweise zügig ein elektrisches Feld aufgebracht und dann konstant gehalten, treten Kriecheffekte auf [153, 154]. Dies bedeutet, dass sich die elektrische Verschiebungsflussdichte und die Verzerrung während der Haltezeit ändern. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt für elektrische Felder nahe der Koerzitivfeldstärke. Genauso tritt Kriechen bei zügiger Aufbringung einer mechanischen Spannung mit anschließender Haltezeit auf [30] (für Barium-Titanat-Keramiken siehe [67]). Es wird ebenfalls festgestellt, dass die Materialantwort sowohl bei bipolaren Versuchen als auch Kompressionsversuchen von der Belastungsgeschwindigkeit abhängt [153, 155].

Für die Beantwortung vieler technischer Fragestellungen ist es nichtsdestotrotz ausreichend, von einem lastgeschwindigkeitsunabhängigen (ratenunabhängigen) Materialverhalten auszugehen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die betrachteten Lastamplituden die Koerzitivfeldstärke und die Koerzitivspannung deutlich übersteigen. Als grober Richt-

wert für den Lastgeschwindigkeitsbereich, in welchem eine ratenunabhängige Näherung in diesem Fall zulässig ist, wird in [103] für PZT-Keramiken $\dot{E} = 0,01 \dots 1 E_0/s$ bzw. $\dot{\sigma} = 0,01 \dots 1 \sigma_0/s$ angegeben.

1.2. Elektromechanisches Feldproblem

Das zu lösende elektromechanische Feldproblem gilt in gleicher Weise auf der Mikro- und der Makroebene. Im Folgenden wird ausschließlich auf Letztere Bezug genommen. Durch Ersetzen der makroskopischen Größen ε , \mathbf{D} , $\boldsymbol{\sigma}$, \mathbf{E} , \mathbf{u} , φ durch die entsprechenden mikroskopischen Größen $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{mikro}}$, $\mathbf{D}^{\text{mikro}}$, $\boldsymbol{\sigma}^{\text{mikro}}$, $\mathbf{E}^{\text{mikro}}$, $\mathbf{u}^{\text{mikro}}$, φ^{mikro} lassen sich die Gleichungen aber ohne Weiteres auf die Mikroebene übertragen.

Für alle Überlegungen wird von betragsmäßig kleinen Verschiebungsgradienten sowie quasistatischen und isothermen Bedingungen ausgegangen. Es erfolgt keine Berücksichtigung elektrostatischer Kraft- und Momentenwirkungen. Ferner wird ein kartesisches Koordinatensystem mit den Koordinaten x_k ($k = 1 \dots 3$) und der Standardbasis vorausgesetzt. Die Darstellung des elektromechanischen Feldproblems erfolgt in Kurzform. Weitere Details sind z. B. in [5, 44, 85, 137] zu finden.

1.2.1. (Differential-)Gleichungen

Auf mechanischer Seite sind die Impulsbilanz sowie die Drehimpulsbilanz zu erfüllen. In ihrer lokalen Form lauten diese

$$\begin{aligned} \sigma_{kl,k} + \bar{f}_l &= 0 \\ \sigma_{kl} - \sigma_{lk} &= 0 \end{aligned} \quad \text{in } \Omega. \quad (1.2)$$

Hierbei ist $\bar{\mathbf{f}}$ die als gegeben vorausgesetzte makroskopische Volumenkraftdichte, $(\cdot)_{,k}$ steht abkürzend für die partielle Ableitung $\partial(\cdot)/\partial x_k$ und Ω bezeichnet das betrachtete Gebiet. Letzteres soll bis auf Weiteres der Vollraum sein. Zu Impuls- und Drehimpulsbilanz kommt die kinematische Beziehung

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} (u_{k,l} + u_{l,k}) \quad \text{in } \Omega \quad (1.3)$$

hinzu, wobei \mathbf{u} das makroskopische Verschiebungsvektorfeld bezeichnet. Dieses sei stetig und, mit Ausnahme der später behandelten Sprungflächen, differenzierbar. Hiermit wird die Erfüllung der mechanischen Kompatibilitätsbedingungen gesichert.

Auf elektrischer Seite ist einerseits das Gaußsche Gesetz

$$D_{k,k} = \bar{\omega} \quad \text{in } \Omega \quad (1.4)$$

zu erfüllen. In dieser Gleichung ist $\bar{\omega}$ die gegebene Volumenladungsdichte². Andererseits

²Häufig wird auch von der Dichte „freier“ Volumenladungen gesprochen. Die Gleichung (1.4) behält aber auch dann ihre Gültigkeit, wenn die Ladungen $\bar{\omega}$ unbeweglich, d. h. fest mit dem Material verbunden, sind. Die Größe $\bar{\omega}$ ist als eine Volumenladungsdichte zu verstehen, welche unabhängig von der (durch die später eingeführten konstitutiven Beziehungen beschriebenen) Polarisierung des Materials existiert. Diese Bemerkung gilt in gleicher Weise für die weiter unten eingeführte Flächenladungsdichte. Zur Diskussion der Problematik von „freien“ und „gebundenen“ Ladungen siehe z. B. auch [44], Abschnitte

besteht der Zusammenhang

$$E_k = -\varphi_{,k} \quad \text{in } \Omega \quad (1.5)$$

zwischen dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} und dem makroskopischen elektrischen Skalarpotenzialfeld φ . Letzteres soll den gleichen Anforderungen bezüglich Stetigkeit und Differenzierbarkeit wie das Verschiebungsvektorfeld genügen. Damit folgt aus (1.5) die Erfüllung der elektrostatischen Form des Faradayschen Induktionsgesetzes. D.h., das elektrische Feld ist wirbelfrei.

1.2.2. Konstitutive Beziehungen

Die bisher angegebenen Gleichungen sind unabhängig vom betrachteten Material³. Erfahrungsgemäß ist dieses aber von entscheidender Bedeutung für reale Probleme. Entsprechend werden noch konstitutive Beziehungen benötigt, welche einen Zusammenhang zwischen den Geschichten der Feldgrößen $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E})$ und $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D})$ herstellen. Für das in dieser Arbeit angenommene einfache Material kann dieser Zusammenhang formal durch

$$\begin{aligned} \sigma_{kl}(t) &= \mathcal{S}_{kl} \left(\varepsilon_{kl}^{(t)}, D_k^{(t)} \right) \\ E_k(t) &= \mathcal{E}_k \left(\varepsilon_{kl}^{(t)}, D_k^{(t)} \right) \end{aligned} \quad \text{in } \Omega \quad (1.6)$$

ausgedrückt werden, wobei \mathcal{S} und \mathcal{E} Funktionale darstellen (siehe [140], S. 56 ff. für die Diskussion des rein mechanischen Falles). Der Superskript (t) deutet an, dass in die Bestimmung von $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E})$ zur Zeit t nur die Geschichte von $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D})$ bis zu diesem Zeitpunkt eingeht. Eine wesentliche Anforderung an die Funktionale \mathcal{S} und \mathcal{E} ist, dass diese nicht mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Widerspruch stehen.

Die zentrale Aufgabe der Materialmodellierung und damit auch dieser Arbeit ist es, die Zusammenhänge (1.6) für ein bestimmtes Material bereitzustellen. Dabei ist eine explizite Angabe der Funktionale \mathcal{S} und \mathcal{E} in vielen Fällen nicht möglich. Wie auch in dieser Arbeit werden häufig Gleichungen angegeben, welche (implizit) die Materialantwort $(\dot{\boldsymbol{\sigma}}, \dot{\mathbf{E}})$ in Abhängigkeit von $(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}, \dot{\mathbf{D}})$ sowie zusätzlichen, den lastgeschichtsabhängigen Materialzustand charakterisierenden Variablen („innere Variablen“) beschreiben.

1.2.3. Sprungbedingungen

Die das elektromechanische Feldproblem beschreibenden Differentialgleichungen verlieren an Unstetigkeits- bzw. Sprungflächen ihre Gültigkeit, da die notwendigen Differenzierbarkeitsanforderungen nicht mehr gegeben sind. Dies betrifft zum Beispiel Flächen, über welche hinweg sich die Materialeigenschaften sprunghaft ändern. Für die folgenden Ausführungen wird nur eine einzige Sprungfläche Σ betrachtet. I. Allg. können aber mehrere Sprungflächen vorhanden sein. Es wird angenommen, dass die Sprungfläche Σ ein Gebiet (1) von einem Gebiet (2) trennt. Der Normaleneinheitsvektor \mathbf{n} auf Σ zeige von dem Gebiet (1) in Richtung des Gebietes (2). Feldgrößen in den Gebieten (1) und (2) wer-

4.2 und 4.3.

³Gebiete ohne oder mit vernachlässigbarer mechanischer Steifigkeit wie Vakuum oder Luft seien hier in den Materialbegriff im Sinne eines Grenzüberganges zu verschwindender mechanischer Steifigkeit eingeschlossen.

den mit entsprechenden Superskripten gekennzeichnet. Auf der Sprungfläche definierte Größen tragen den Superskript (12).

Die zu den mechanischen Differentialgleichungen gehörigen Sprungbedingungen lauten

$$\begin{aligned} \left(\sigma_{kl}^{(1)} - \sigma_{kl}^{(2)} \right) n_k &= \bar{t}_l^{(12)} \\ u_k^{(1)} - u_k^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad \text{auf } \Sigma, \quad (1.7)$$

wobei $\bar{\mathbf{t}}^{(12)}$ den (möglicherweise) auf der Sprungfläche vorgegebenen Spannungsvektor bezeichnet.

Die elektrischen Sprungbedingungen sind:

$$\begin{aligned} \left(D_k^{(1)} - D_k^{(2)} \right) n_k &= -\bar{\omega}^{S,(12)} \\ \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad \text{auf } \Sigma. \quad (1.8)$$

Die Größe $\bar{\omega}^{S,(12)}$ ist hierbei die als gegeben vorausgesetzte Flächenladungsdichte.

1.2.4. Randbedingungen

Bisher erfolgte nur eine Betrachtung des Vollraums. Für praktische Rechnungen ist dies allerdings in vielen Fällen weder nötig noch möglich. So ist beispielsweise mit der FEM keine standardmäßige Behandlung von Problemen auf einem unendlichen Gebiet möglich. Daher ist es erstrebenswert, eine Beschränkung des zu lösenden Problems auf ein endliches Rechengebiet Ω zu erreichen. Letzteres wird im Folgenden auch mit dem Begriff „Körper“ in Verbindung gebracht⁴. Der Übergang zu einem Körper mit endlichen Abmessungen ist immer dann möglich, wenn dessen Interaktionen mit seiner Umgebung in ausreichendem Maße bekannt sind. Basierend auf der näherungsweisen oder exakten Kenntnis dieser Interaktionen können Randbedingungen auf dem Körperperrand $\partial\Omega$ formuliert werden. Dies erfolgt ausgehend von den Sprungbedingungen (1.7) und (1.8), wobei $\partial\Omega$ als Sprungfläche betrachtet wird. In diesem Zusammenhang sei angenommen, dass das Gebiet (2) die Umgebung des Körpers ist. Somit zeigt der Einheitsnormalenvektor \mathbf{n} auf dem Körperperrand in Richtung der Körperumgebung. Die möglichen Randbedingungen werden nur dadurch eingeschränkt, dass sie eine eindeutige Lösbarkeit des Feldproblems gewährleisten müssen (außer wenn das physikalische Problem an sich keine eindeutige Lösung zulässt). Daher existiert eine große Vielfalt denkbarer Randbedingungen. Hier erfolgt eine Beschränkung auf die gebräuchlichsten Möglichkeiten.

Für die Formulierung mechanischer Randbedingungen wird davon ausgegangen, dass der gesamte Körperperrand $\partial\Omega$ aus einem Teil $\partial\Omega^t$ und einem Teil $\partial\Omega^u$ zusammengesetzt ist. Eine Randbedingung auf $\partial\Omega^t$ wird durch die Annahme verschwindender mechanischer Spannungen in der angrenzenden Umgebung des Körpers gewonnen. Auf $\partial\Omega^u$ folgt eine Randbedingung durch Festsetzen der Verschiebung der direkten Umgebung. Die aus (1.7)

⁴Der im Rahmen der Mechanik verwendete Begriff Körper wird hier auf den elektromechanischen Fall übertragen. Allerdings kann es aufgrund der Natur der elektrostatischen Maxwell-Gleichungen beispielsweise nötig sein, mit Luft gefüllte Gebiete in die Rechnung mit einzubeziehen, welche nicht der üblichen Vorstellung eines Körpers entsprechen.

resultierenden mathematischen Ausdrücke für die Randbedingungen sind:

$$\begin{aligned}\sigma_{kl}n_k &= \bar{t}_l & \text{auf } \partial\Omega^t \\ u_k &= \bar{u}_k & \text{auf } \partial\Omega^u.\end{aligned}\tag{1.9}$$

Hier sind $\bar{\mathbf{t}}$ und $\bar{\mathbf{u}}$ der vorgegebene Spannungsvektor bzw. der vorgegebene Verschiebungsvektor. Obwohl an dieser Stelle nicht explizit berücksichtigt, kann die Trennung des Randes $\partial\Omega$ in $\partial\Omega^t$ und $\partial\Omega^u$ auch komponentenweise erfolgen.

Für die Angabe möglicher Randbedingungen für die elektrischen Größen wird eine Aufteilung des Körperandes $\partial\Omega$ in die Teile $\partial\Omega^D$ und $\partial\Omega^\varphi$ vorgenommen. Die zur Ableitung der Randbedingungen erforderlichen Annahmen über die Umgebung sind ähnlich der für den mechanischen Fall: Für die Randbedingung auf $\partial\Omega^D$ wird eine verschwindende elektrische Verschiebungsflussdichte in der Körperumgebung vorausgesetzt, während für die Randbedingung auf $\partial\Omega^\varphi$ von einem vorgegebenen elektrischen Skalarpotenzial ausgegangen wird. Damit folgen die Gleichungen

$$\begin{aligned}D_k n_k &= -\bar{\omega}^S & \text{auf } \partial\Omega^D \\ \varphi &= \bar{\varphi} & \text{auf } \partial\Omega^\varphi,\end{aligned}\tag{1.10}$$

worin $\bar{\omega}^S$ eine vorgegebene Flächenladungsdichte und $\bar{\varphi}$ das vorgegebene elektrische Skalarpotenzial sind.

1.2.5. Anmerkungen

Wenn es gelungen ist, einen Körper abzugrenzen, auf dessen Rand die im vorangegangenen Abschnitt 1.2.4 betrachteten Randbedingungen physikalisch sinnvoll sind, ist das Gesamtfeldproblem durch die Gleichungen (1.2)-(1.10) gegeben. In diesen Gleichungen ist eine deutliche Analogie zwischen den Größen $\boldsymbol{\sigma}$ und \mathbf{D} sowie zwischen $\boldsymbol{\varepsilon}$ und \mathbf{E} bzgl. der mathematischen Struktur der Gleichungen festzustellen. Für die elektromechanische Leistungsdichte P gilt allerdings der Ausdruck

$$P = \sigma_{kl}\dot{\varepsilon}_{kl} + E_k\dot{D}_k,\tag{1.11}$$

sodass aus physikalischer Sicht von einer Analogie zwischen den Größen $\boldsymbol{\varepsilon}$ und \mathbf{D} sowie zwischen $\boldsymbol{\sigma}$ und \mathbf{E} gesprochen werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird von der letztgenannten Betrachtungsweise Gebrauch gemacht. Dies ist hauptsächlich für die formale Darstellung der Gleichungen und die Erweiterung von aus der Mechanik bekannten Methoden und Begrifflichkeiten auf den elektromechanischen Fall von Relevanz.

1.3. Materialmodellierung ferroelektroelastischer Keramiken in der Literatur

Wie schon ausgeführt, kann ein Großteil der bestehenden Materialmodelle für ferroelektroelastische Keramiken in die Gruppen mikromechanische Modelle und makroskopische Modelle eingeordnet werden. Diese Unterteilung wird auch für den folgenden Literaturrückblick gewählt. Die im Weiteren genannten Arbeiten stellen eine Auswahl als wesentlich

erachteter Beiträge dar. Eine sehr umfassende Darstellung der Literatur bis zum Jahr 2000 wird von Kamlah [72] gegeben.

1.3.1. Mikromechanische Modelle

Die ersten mikromechanischen Materialmodelle scheinen auf Chan und Hagood [16] sowie Hwang u. a. [65] zurückzugehen. Insbesondere die Vorgehensweise aus der letztgenannten Arbeit wurde von verschiedenen Autoren aufgegriffen und weiterentwickelt. Hwang u. a. [65] modellieren den ferroelektroelastischen Kornverbund mit einer diskreten Anzahl nicht miteinander wechselwirkender Eindomänen-Körner. Aufgrund der makroskopisch wirksamen elektrischen und mechanischen Lasten kann es dabei zu einer Änderung der intrinsischen Dipolrichtung in den Körnern kommen. Das resultierende Modell bildet bereits einige bedeutsame Effekte des experimentell beobachteten irreversiblen Materialverhaltens ab. In einem ähnlichen Modell verwenden Lu u. a. [88] Orientierungsverteilungsfunktionen, um die Domänenstruktur des Materials vereinfacht zu beschreiben. In den Arbeiten von Chen und Lynch [21] sowie Hwang u. a. [64] wird der ursprüngliche Modellierungsansatz von Hwang u. a. [65] basierend auf der Eshelby-Einschlussmethode hinsichtlich der Berücksichtigung von Interaktionen zwischen den Körnern im dreidimensionalen Kornverbund erweitert. Hwang und McMeeking [66] erreichen Letzteres mit Hilfe der FEM.

Anscheinend unabhängig von den genannten mikromechanischen Materialmodellen veröffentlichten Huo und Jiang [63] ein Modell mit vergleichbarer Struktur. Dieses hat den wesentlichen Vorteil, dass verschiedene Domänenvarianten innerhalb eines Korns durch Verwendung ihrer Massen- bzw. Volumenanteile berücksichtigt werden. Die konkrete Rechnung wird aber letztlich für einen eindimensional geschichteten Kornverbund durchgeführt. Dieses Vorgehen erscheint ungeeignet, um die Korninteraktionen realistisch abzubilden.

Einen wesentlichen Beitrag leisten Huber u. a. [62]. In deren Arbeit wird die Berücksichtigung der Volumenanteile der Domänenvarianten innerhalb der Körner mit einem auf der Eshelby-Einschlussmethode beruhenden Ansatz zur Beschreibung der Korninteraktionen kombiniert. Ein ähnliches Modell schlagen Pathak und McMeeking [113] vor, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Körnern mit der Finite-Elemente-Methode modelliert werden. Allerdings nehmen weder Huber u. a. [62] noch Pathak und McMeeking [113] einen detaillierten Vergleich mit experimentellen Daten vor. Ferner wird nur eine tetragonale Phase berücksichtigt. Neumeister und Balke [104] zeigen, dass das irreversible Materialverhalten der technisch besonders wichtigen PZT-Keramiken mit einer Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze mit diesem Ansatz nicht realitätsgetreu abgebildet werden kann. Durch die Erweiterung des Materialmodells um die rhomboedrische Phase erzielen Neumeister und Balke [104] sowohl qualitativ als auch quantitativ deutlich besser mit Experimenten übereinstimmende Resultate.

1.3.2. Makroskopische Modelle

Die Entwicklung makroskopischer Materialmodelle für ferroelektroelastische Keramiken geht mindestens bis in die Jahre 1979–1981 zurück (Chen und Percy [19], Chen [17], Chen und Montgomery [18], Chen und Tucker [20]). Insbesondere die beiden letztgenannten Veröffentlichungen sind in Bezug auf die vorliegende Arbeit interessant, da in diesen Polarisationshysteresen und Schmetterlingskurven modelliert werden.

Die erwähnten Modelle von Chen u. a. [17–20] sind noch ausschließlich phänomenologisch bzw. ohne explizite Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik. Letztere werden umfassend und systematisch in einer Serie von Beiträgen von Bassiouny u. a. [7–10] zur Aufstellung eines makroskopischen Materialmodells genutzt. In diesen Arbeiten spielt die Wahl einer freien Helmholtzenergiedichte sowie von Dissipationspotentialen, dualen Dissipationspotentialen („Umklappfunktionen“) und inneren Variablen eine entscheidende Rolle. Ein sehr ähnlicher Ansatz wird von Cocks und McMeeking [24] verfolgt.

Die Grundstruktur der Materialmodelle von Bassiouny u. a. [7–10] sowie Cocks und McMeeking [24] liegt nahezu allen aktuellen makroskopischen Modellierungsansätzen zugrunde. Ein typischer Vertreter ist das mehrachsige, ratenunabhängige Modell von Landis [82]. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass dieses einen herausragenden Einfluss auf die Entwicklung des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten hybriden Ansatzes hatte. Neben dem Materialmodell von Landis [82] sind eine Reihe vergleichbarer Modelle in der Literatur zu finden [73, 77, 83, 92, 93]. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in folgenden Punkten: 1) verwendete funktionelle Zusammenhänge für die freie Helmholtzenergiedichte (oder für durch Legendre-Transformation der freien Helmholtzenergiedichte gewonnene thermodynamische Potentiale) und die Umklappfunktion, 2) Wahl der inneren Variablen, 3) Beschränkung auf bestimmten Lastsituationen. Bzgl. des zweiten Punktes werden häufig der remanente Polarisationsvektor und der remanente Verzerrungstensor als innere Variablen benutzt [24, 82, 83, 92]. Dabei tritt das Problem auf, dass diese inneren Variablen keine direkte Information über den mikrostrukturellen Zustand des Materials beinhalten. Die Kenntnis dieser Information ist allerdings notwendig, um verschiedene Eigenschaften ferroelektroelastischer Keramiken korrekt zu beschreiben. So hängen z. B. die erreichbaren remanenten Verzerrungs- und Polarisationszustände maßgeblich von den möglichen Domänenanordnungen auf mikroskopischer Ebene ab. In der Folge ist es erforderlich, den Zusammenhang zwischen den inneren Variablen und der Mikrostruktur des Materials zumindest implizit herzustellen. Dies erweist sich i. Allg. als sehr kompliziert und aufwändig [83]. Daher werden in den Arbeiten von Kamlah und Wang [73] sowie Mehling u. a. [93] innere Variablen mit einem expliziten Bezug zur Mikrostruktur verwendet. Während der Ansatz von Kamlah und Wang [73] nur für eine beschränkte Menge an Lastfällen gültig ist, erfolgt in Mehling u. a. [93] schlussendlich eine Vereinfachung bis zu einem Punkt, an welchem das entwickelte Materialmodell praktisch identisch mit dem von Landis [82] ist.

2. Hybrides Materialmodell

2.1. Grundstruktur des hybriden Materialmodells

Das im Folgenden vorgestellte hybride Materialmodell zielt auf die Beschreibung des Materialverhaltens ferroelektroelastischer Keramiken in einer ratenunabhängigen Näherung ab. Demzufolge darf es, wie in Abschnitt 1.1.2 dargelegt, nur in bestimmten Bereichen der Lastamplitude und Belastungsgeschwindigkeit eingesetzt werden. Ferner kann die Zeit t aufgrund der Ratenunabhängigkeitsannahme auch als Lastparameter interpretiert werden. Eine weitere Beschränkung des Modells ist die Voraussetzung isothermer Bedingungen. Praktisch ist dies nie exakt der Fall, da z. B. Umklappprozesse mit Dissipationsvorgängen und damit einem Wärmeeintrag in das Material verbunden sind.

2.1.1. Motivation und grundlegende Annahmen

Eine Reihe von Aspekten des hybriden Modells sind durch die Vorstellung eines repräsentativen Volumenelements (RVE) motiviert. Dieses ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Das RVE soll lückenlos aus einer ausreichend großen Anzahl an zufällig orientierten Körnern bestehen, sodass die Verteilung der Kornorientierungen als kontinuierlich und gleichmäßig angesehen werden kann. Darüber hinaus sollen alle Körner das gleiche Volumen

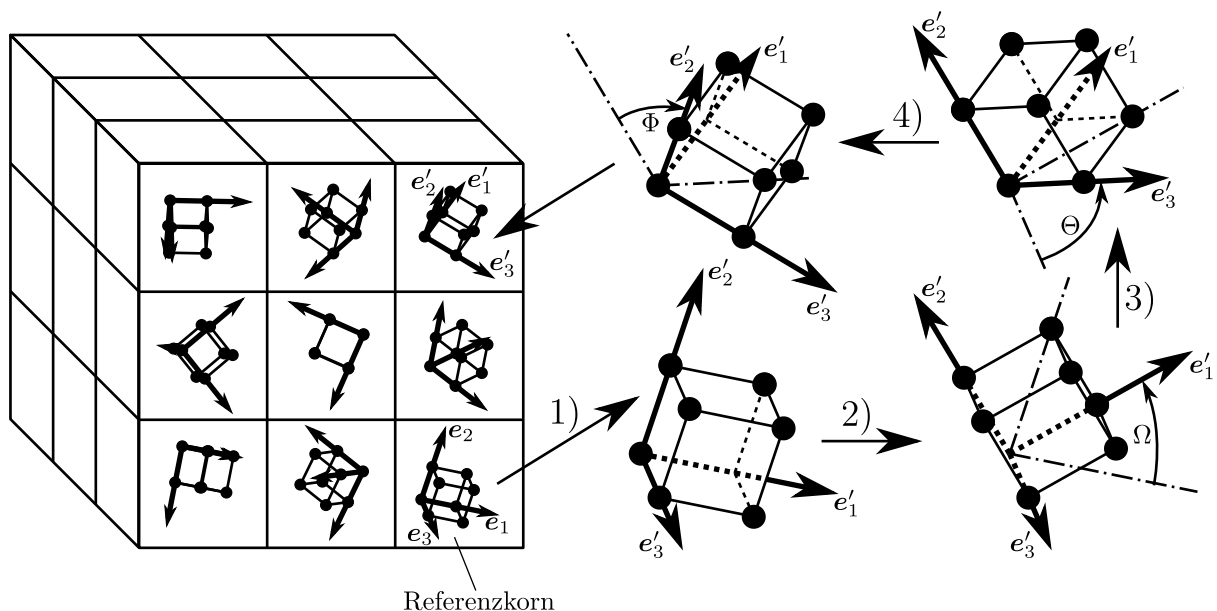


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des gedachten RVE sowie des Vorgangs zur Erzeugung verschieden orientierter Körner ausgehend von einem Referenzkorn.

aufweisen. Es wird weiterhin angenommen, dass das gesamte Volumen eines Korns aus Domänen der Varianten $\alpha = 1 \dots N^Q$ zusammengesetzt ist. Die Korngrenzen zwischen den Körnern seien genau wie Domänenwände unendlich scharfe Übergänge ohne Beitrag zum Gesamtvolumen des RVE. Es werden weder die Form noch die geometrische Anordnung der Körner und Domänen in die Betrachtungen einbezogen. Folglich sind Körner und Domänen weitgehend abstrakte Objekte. Eine bedeutende Eigenschaft eines abstrakten Korns ist dessen Kristallgitter- bzw. Kornorientierung. Wie weiter unten ausführlich beschrieben, wird diese Orientierung durch die drei Winkel (Ω, Θ, Φ) festgelegt.

Es erfolgt die Auswahl eines beliebigen „Referenzkorns“ aus dem RVE. Dieses sei mit $k = 1 \dots 3$ kornfesten, paarweise senkrechten, sowie ein Rechtssystem bildenden Einheitsvektoren \mathbf{e}_k assoziiert. Diese sind gleichzeitig die Basisvektoren eines kartesischen Koordinatensystems mit den Koordinaten x_k . Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle im Folgenden verwendeten Vektor- und Tensorkoordinaten auf dieses Koordinatensystem. Die Größen $\boldsymbol{\varepsilon}^{S, \text{ref}, \alpha}$ und $\mathbf{P}^{S, \text{ref}, \alpha}$ sind der spontane Verzerrungstensor bzw. der spontane Polarisationsvektor der Domänenvariante α des Referenzkorns.

Die bereits angesprochenen Winkel (Ω, Θ, Φ) können eine beliebige Variante der Euler- oder Tait-Bryan-Winkel darstellen. Im Weiteren wird allerdings von Kardanwinkeln ausgegangen, welche zur Gruppe der Tait-Bryan-Winkel zählen. Mit dieser Wahl kann ein Korn mit der Orientierung (Ω, Θ, Φ) ausgehend vom Referenzkorn mit folgendem Vorgehen gewonnen werden (siehe auch Abb. 2.1): 1) Duplizieren des Referenzkorns und Anhängen der korngebundenen Einheitsvektoren \mathbf{e}'_k , welche anfangs mit den Vektoren \mathbf{e}_k übereinstimmen; 2) Rotieren des duplizierten Korns mit dem Winkel Ω um \mathbf{e}'_3 ; 3) Rotieren des duplizierten Korns mit dem Winkel Θ um \mathbf{e}'_2 ; 3) Rotieren des duplizierten Korns mit dem Winkel Φ um \mathbf{e}'_1 . Zum Erreichen aller möglichen Kornorientierungen genügt es, Werte aus den Bereichen $0 \leq \Omega < 2\pi$, $-\pi/2 \leq \Theta \leq \pi/2$, $0 \leq \Phi < 2\pi$ zu wählen. Da das Kristallgitter während des gedachten Rotationsvorgangs fest mit dem Korn verbunden bleibt, kommt es auch zu einer Drehung des spontanen Verzerrungstensors und des spontanen Polarisationsvektors. Entsprechend ergeben sich der spontane Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}^{S, \alpha}(\Omega, \Theta, \Phi)$ und der spontane Polarisationsvektor $\mathbf{P}^{S, \alpha}(\Omega, \Theta, \Phi)$ der Domänenvariante α des duplizierten und gedrehten Korns aus

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kl}^{S, \alpha} &= c_{ki} c_{lj} \varepsilon_{ij}^{S, \text{ref}, \alpha} \\ P_k^{S, \alpha} &= c_{ki} P_i^{S, \text{ref}, \alpha}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Die Größe \mathbf{c} ist der zur Rotation gehörige Rotationstensor. Dessen Koordinaten sind durch

$$\begin{aligned} (c_{kl}) &= \begin{pmatrix} \cos \Omega & -\sin \Omega & 0 \\ \sin \Omega & \cos \Omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \Theta & 0 & \sin \Theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \Theta & 0 & \cos \Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & -\sin \Phi \\ 0 & \sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \Theta \cos \Omega & \sin \Phi \sin \Theta \cos \Omega - \cos \Phi \sin \Omega & \cos \Phi \sin \Theta \cos \Omega + \sin \Phi \sin \Omega \\ \cos \Theta \sin \Omega & \sin \Phi \sin \Theta \sin \Omega + \cos \Phi \cos \Omega & \cos \Phi \sin \Theta \sin \Omega - \sin \Phi \cos \Omega \\ -\sin \Theta & \sin \Phi \cos \Theta & \cos \Phi \cos \Theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.2)$$

gegeben.

2.1.2. Innere Variablenfunktionen und Kinematik

Die Art der Berücksichtigung des lastgeschichtsabhängigen Zustands der Körner sowie die kinematischen Annahmen zur Beschreibung der Umklappvorgänge orientieren sich stark an typischen mikromechanischen Modellen wie denen von Huber u. a. [62], Pathak und McMeeking [113] und Neumeister und Balke [104].

Die inneren Variablenfunktionen $q^\alpha(\Omega, \Theta, \Phi, t)$ beschreiben die Volumenanteile der Domänenvarianten am Kornvolumen in Abhängigkeit von der Kornorientierung (Ω, Θ, Φ) und der Zeit t . In diesem Ansatz ist implizit die Annahme enthalten, dass der Kornzustand für alle Körner mit gleicher Kornorientierung identisch ist. Diese eindeutige Zuordenbarkeit des Kornzustandes zu einer bestimmten Kornorientierung wird im Folgenden für alle kornbezogenen Größen (also nicht nur für die inneren Variablenfunktionen) angenommen. Für das reale Material ist eine solche eindeutige Zuordnung nicht zu erwarten, da das Verhalten eines Korns nicht nur von dessen eigener Orientierung sondern beispielsweise auch von der Orientierung der Körner in seiner Nachbarschaft abhängt. Alternativ kann das Vorgehen aber auch so interpretiert werden, dass die entsprechenden Größen bereits aus einer Mittelung über alle Körner mit der gleichen Orientierung entstehen (d. h., es erfolgt beispielsweise eine Mittelung der Volumenanteile der Domänenvarianten über alle Körner mit gleicher Orientierung).

Da Volumenanteile nicht negativ sein können und angenommen wird, dass das gesamte Volumen der Körner aus Domänen zusammengesetzt ist, unterliegen die inneren Variablenfunktionen den Beschränkungen

$$q^\alpha \geq 0 \quad (2.3a)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N^Q} q^\alpha = 1. \quad (2.3b)$$

Die für den getemperten Zustand der Keramik zur Zeit $t = t_0$ anzugebenden Anfangsbedingungen $q^\alpha(\Omega, \Theta, \Phi, t_0) = q^{\alpha,0}$ müssen ebenfalls (2.3a) und (2.3b) genügen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass $q^{\alpha,0}$ i. Allg. unabhängig von der Kornorientierung sein muss, um die Erfüllung der Isotropieforderung für die getemperte Keramik gewährleisten zu können. Eine zufällige Zuweisung der Volumenanteile der Domänenvarianten wie in mikromechanischen Modellen [103] ist dagegen im Rahmen des hier gewählten Modellierungsansatzes nicht ohne Weiteres möglich.

Der remanente Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}^{r,G}$ und der remanente Polarisationsvektor $\mathbf{P}^{r,G}$ eines Korns werden als Volumemittel der spontanen Verzerrungs- und Polarisationsbeiträge über das Korn eingeführt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kl}^{r,G} &= \sum_{\alpha=1}^{N^Q} q^\alpha \varepsilon_{kl}^{S,\alpha} \\ P_k^{r,G} &= \sum_{\alpha=1}^{N^Q} q^\alpha P_k^{S,\alpha}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich der makroskopische remanente Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ und der makroskopische remanente Polarisationsvektor \mathbf{P}^r aus einer arithmetischen Mittelwertbildung der remanenten Verzerrungs- und Polarisationsbeiträge $\boldsymbol{\varepsilon}^{r,G}$

und $\mathbf{P}^{\text{r,G}}$ aller (gleichvolumigen) Körner im RVE ergeben. Die Anzahl der Körner, deren Kornorientierung bei einer Zufallsverteilung in das infinitesimale Orientierungselement $[\Omega, \Omega + d\Omega]$, $[\Theta, \Theta + d\Theta]$, $[\Phi, \Phi + d\Phi]$ fällt, ist proportional zu $\cos \Theta d\Omega d\Theta d\Phi$ (siehe Bunge [14], S. 31 ff.; in dieser Referenz wird allerdings eine andere Konvention für die Rotationswinkel verwendet, sodass dort der Term $\sin \Theta$ anstatt von $\cos \Theta$ auftritt). Daher folgen die makroskopische remanente Verzerrung und die makroskopische remanente Polarisation aus einer Integration über den Kornorientierungsraum V gemäß der Berechnungsvorschrift

$$\begin{aligned}\varepsilon_{kl}^{\text{r}} &= \int_V \varepsilon_{kl}^{\text{r,G}} dV \\ P_k^{\text{r}} &= \int_V P_k^{\text{r,G}} dV,\end{aligned}\tag{2.5}$$

wobei wie auch im folgenden Text die Abkürzung

$$\int_V () dV = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} () \cos \Theta d\Omega d\Theta d\Phi\tag{2.6}$$

Verwendung findet. Der Vorfaktor $1/(8\pi^2)$ dient der Normierung und stellt sicher, dass die Mittelung einer Konstanten über alle Körner bzw. alle Kornorientierungen wieder die Konstante selbst ergibt. Es sei angemerkt, dass eine Verkleinerung des Integrationsgebietes möglich ist, falls der Integrand Symmetrien aufweist. Dies ist insbesondere für die numerisch effiziente Implementierung des hybriden Modells von Belang.

Die Volumenanteile der Domänenvarianten können sich durch die Aktivität von $\xi = 1 \dots N^{\text{S}}$ Umklappprozessen mit den zugehörigen „Umklappraten“ $f^{\xi}(\Omega, \Theta, \Phi, t)$ ändern. Die Änderungsrate der Volumenanteile der Domänenvarianten ist dabei durch den linearen Zusammenhang

$$\dot{q}^{\alpha} = \sum_{\xi=1}^{N^{\text{S}}} A^{\alpha\xi} f^{\xi}\tag{2.7}$$

gegeben. Die Einträge $A^{\alpha\xi}$ der „Konnektivitätsmatrix“ \underline{A} sind wie in der Arbeit von Huber u. a. [62] definiert. Sie beschreiben den Einfluss der Umklappprozesse auf die Volumenanteile der Domänenvarianten. Für die Erfüllung der Zwangsbedingung (2.3b) ist es hinreichend, dass die Einträge der Konnektivitätsmatrix der Forderung

$$\sum_{\alpha=1}^{N^{\text{Q}}} A^{\alpha\xi} = 0\tag{2.8}$$

genügen (die Erfüllung von (2.3b) zur Anfangszeit $t = t_0$ wird vorausgesetzt). Motiviert durch den physikalischen Vorgang der Domänenwandbewegung wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit einschränkend angenommen, dass sich während der ausschließlichen Aktivität eines Umklappprozesses ξ der Volumenanteil einer Domänenvariante auf Kosten des Volumenanteils einer anderen Domänenvariante erhöht. Demzufolge besitzt die Konnektivitätsmatrix für jeden Wert von ξ zwei nichtverschwindende Einträge: $A^{\alpha\xi}$ hat für die bei positiver Umklapprate f^{ξ} mit einer Verringerung des Volumenanteils verbundene Domänenvariante α den Wert -1 ; und $A^{\alpha\xi}$ hat für die bei positiver Umklapprate

f^ξ mit einer Erhöhung des Volumenanteils verbundene Domänenvariante α den Wert 1. Hierdurch wird (2.8) erfüllt. Aufgrund dieser Tatsache findet die Nebenbedingung (2.3b) in den weiteren Betrachtungen, welche das allgemeinere Problem ohne die Beschränkungen (2.3b) bzw. (2.8) prinzipiell beinhalten, keine Erwähnung mehr. Es sei abschließend noch darauf hingewiesen, dass Umklappen von einer Domänenvariante α hin zu einer Domänenvariante β und umgekehrtes Umklappen von β zu α in einem Umklappprozess ξ zusammengefasst werden. Dabei beschreiben positive Werte der Umklapprate f^ξ den „Hinweg“ und negative Werte den „Rückweg“.

2.1.3. Freie Helmholtzenergiedichte

Bedingt durch die Annahme isothermer Bedingungen ist es bei Vorgabe der Geschichte von $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D})$ vorteilhaft, mit der (makroskopischen) freien Helmholtzenergiedichte Ψ zu arbeiten. Für diese wird die folgende allgemeine Form angenommen:

$$\Psi(\varepsilon_{kl}, D_k, q^\alpha) = \int_V \psi[\varepsilon_{kl}, D_k, \varepsilon_{kl}^r(q^\alpha), P_k^r(q^\alpha), q^\alpha] dV. \quad (2.9)$$

Dabei ist ψ eine Funktion, welche die freie Helmholtzenergiedichte der Körner in Abhängigkeit von deren Orientierung beschreibt. Der Wert für Ψ ergibt sich aus der Mittelung von ψ über alle Körner bzw. Kornorientierungen im RVE. Es sei darauf hingewiesen, dass $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ und \mathbf{P}^r in die Argumentliste von ψ aufgenommen wurden, um die Bedeutung einer Differentiation von ψ nach den remanenten Größen $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ und \mathbf{P}^r zu verdeutlichen. Dies soll allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ und \mathbf{P}^r gemäß den Gleichungen (2.4) und (2.5) Funktionale der inneren Variablenfunktionen sind. Daher ist Ψ vollständig durch die unabhängigen konstitutiven Variablen $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D})$ und die inneren Variablenfunktionen q^α bestimmt.

Der mechanische Spannungstensor und der elektrische Feldvektor errechnen sich aus der freien Helmholtzenergiedichte gemäß

$$\begin{aligned} \sigma_{kl} &= \frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon_{kl}} = \int_V \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{kl}} dV \\ E_k &= \frac{\partial \Psi}{\partial D_k} = \int_V \frac{\partial \psi}{\partial D_k} dV. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Diese Beziehungen folgen aus einer Analyse der Clausius-Duhem-Ungleichung [25]. Wenn die Raten $(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}, \dot{\mathbf{D}})$ sowie die Raten der inneren Variablenfunktionen \dot{q}^α bekannt sind, können die Raten $(\dot{\boldsymbol{\sigma}}, \dot{\mathbf{E}})$ prinzipiell mittels einer zeitlichen Differenziation von (2.10) ermittelt werden, vgl. die Anmerkung zur Aufgabe der Materialmodellierung in Abschnitt 1.2.2.

Weiterhin werden der effektive mechanische Spannungstensor $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ und der effektive elektrische Feldvektor $\hat{\mathbf{E}}$ ähnlich wie in der Arbeit von Landis [82] durch

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{kl} &= -\frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon_{kl}^r} = -\int_V \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{kl}^r} dV \\ \hat{E}_k &= -\frac{\partial \Psi}{\partial P_k^r} = -\int_V \frac{\partial \psi}{\partial P_k^r} dV \end{aligned} \quad (2.11)$$

eingeführt. Hierbei handelt es sich um eine formale Definition.

Unter Annahme hinreichender Differenzierbarkeitseigenschaften kann die Änderungsrate der freien Helmholtzenergiedichte nun folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
 \dot{\Psi} &= \sigma_{kl}\dot{\varepsilon}_{kl} + E_k\dot{D}_k - \hat{\sigma}_{kl}\dot{\varepsilon}_{kl}^r - \hat{E}_k\dot{P}_k^r + \int_V \sum_{\alpha=1}^{N^Q} \frac{\partial \psi}{\partial q^\alpha} \dot{q}^\alpha dV \\
 &= \sigma_{kl}\dot{\varepsilon}_{kl} + E_k\dot{D}_k - \hat{\sigma}_{kl} \int_V \sum_{\alpha=1}^{N^Q} \varepsilon_{kl}^{S,\alpha} \dot{q}^\alpha dV - \hat{E}_k \int_V \sum_{\alpha=1}^{N^Q} P_k^{S,\alpha} \dot{q}^\alpha dV + \int_V \sum_{\alpha=1}^{N^Q} \frac{\partial \psi}{\partial q^\alpha} \dot{q}^\alpha dV \\
 &= \sigma_{kl}\dot{\varepsilon}_{kl} + E_k\dot{D}_k - \underbrace{\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \sum_{\alpha=1}^{N^Q} A^{\alpha\xi} \left(\hat{\sigma}_{kl}\varepsilon_{kl}^{S,\alpha} + \hat{E}_k P_k^{S,\alpha} - \frac{\partial \psi}{\partial q^\alpha} \right) f^\xi dV}_{= F^\xi}.
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Der Ausdruck zur Rechten des ersten Gleichheitszeichens folgt unter Verwendung von (2.9)-(2.11); der Ausdruck zur Rechten des zweiten Gleichheitszeichens folgt unter zusätzlicher Nutzung von (2.4) und (2.5); und der Ausdruck zur Rechten des dritten Gleichheitszeichens folgt unter zusätzlicher Verwendung von (2.7). Letzterer wird genutzt, um die Funktionen F^ξ einzuführen, welche als Triebkräfte für die Umklappprozesse $\xi = 1 \dots N^S$ betrachtet werden können.

2.1.4. Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Zur Gewinnung von Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen wird zunächst der zweite Hauptsatz der Thermodynamik betrachtet. Eine hinreichende Bedingung für dessen Erfüllung ist eine nichtnegative Entropieproduktionsdichte bzw. Dissipationsleistungsdichte $\dot{\Delta}$ [82]:

$$\begin{aligned}
 \dot{\Delta} &= \sigma_{kl}\dot{\varepsilon}_{kl} + E_k\dot{D}_k - \dot{\Psi} \\
 &= \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^\xi f^\xi dV \geq 0.
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Hierbei wurde zur Gewinnung des Ausdrucks nach dem zweiten Gleichheitszeichen der Zusammenhang (2.12) benutzt. Die Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen sollen im Folgenden so gewählt werden, dass (2.13) nicht verletzt wird.

Umklappfunktional und Evolutionsgleichungen

Zur Erfüllung von (2.13) wird ein Umklappfunktional Φ gemäß

$$\Phi = \int_V \phi(F^\xi) dV - 1 \tag{2.14}$$

eingeführt. Es wird angenommen, dass der Integrand ϕ eine konvexe Funktion in Bezug auf die Triebkräfte F^ξ ist. Somit gilt

$$\phi \left[(1 - \beta) F^{\xi,1} + \beta F^{\xi,2} \right] \leq (1 - \beta) \phi \left(F^{\xi,1} \right) + \beta \phi \left(F^{\xi,2} \right) \quad \forall \beta \in (0, 1), \quad (2.15)$$

wobei $F^{\xi,1}$ und $F^{\xi,2}$ zunächst beliebige Funktionen der Kornorientierung sind. Aus beidseitiger Integration über alle Kornorientierungen, Subtraktion von eins und Vergleich mit (2.14) folgt, dass dann auch das Umklappfunktional Φ konvex ist:

$$\Phi \left[(1 - \beta) F^{\xi,1} + \beta F^{\xi,2} \right] \leq (1 - \beta) \Phi \left(F^{\xi,1} \right) + \beta \Phi \left(F^{\xi,2} \right) \quad \forall \beta \in (0, 1). \quad (2.16)$$

Weiterhin soll Φ die Bedingung

$$\Phi|_{F^\xi=0} < 0 \quad (2.17)$$

erfüllen. D. h., der Wert des Umklappfunktionals ist im Falle $F^\xi = 0$ negativ. Dann ist es zusammen mit den noch anzugebenden Belastungs-Entlastungs-Bedingungen hinreichend für die Erfüllung von (2.13), dass die Raten f^ξ aus der assoziativen Umklappregel

$$f^\xi = \lambda \frac{\partial \phi}{\partial F^\xi} \quad (2.18)$$

ermittelt werden (siehe Anhang A.1), wobei λ der nichtnegative Umklappmultiplikator ist. Wie in der Plastizitätstheorie üblich (z. B. Simo und Hughes [132], S. 5 f.), treten die Belastungs-Entlastungs-Bedingungen

$$\begin{aligned} \lambda &\geq 0 \\ \Phi &\leq 0 \\ \lambda \Phi &= 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

hinzu. Im Falle $\Phi = 0$ wird die Größe

$$\mathcal{P} = \dot{\Phi}|_{f^\xi=0} \quad (2.20)$$

ausgewertet. Diese gibt die aus der Laständerung resultierende Änderungsrate des Wertes des Umklappfunktionals in Abwesenheit von Umklappprozessen an. Falls $\mathcal{P} > 0$ gilt, tritt Umklappen mit $\lambda > 0$ auf und der Umklappmultiplikator muss mit der Konsistenzbedingung

$$\dot{\Phi} = 0 \quad (2.21)$$

bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen den Raten f^ξ und den Änderungsraten der inneren Variablenfunktionen \dot{q}^α wird schließlich durch (2.7) hergestellt.

Zusammengefasst ergibt sich der folgende Algorithmus zur Bestimmung der Evolution

der inneren Variablenfunktionen:

$$\begin{aligned} \text{Falls } \Phi < 0 \text{ oder } \Phi = 0, \mathcal{P} \leq 0 : & \begin{cases} f^\xi = 0 \\ \dot{q}^\alpha = 0 \end{cases} \\ \text{Falls } \Phi = 0, \mathcal{P} > 0 : & \begin{cases} f^\xi = \lambda \frac{\partial \phi}{\partial F^\xi}, \lambda > 0 \\ \dot{\Phi} = 0 \\ \dot{q}^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} f^\xi. \end{cases} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Hierbei dienen die Gleichungen zur Rechten der geschweiften Klammern als Bestimmungsgleichungen für die Raten der inneren Variablenfunktionen. Es sei noch angemerkt, dass für den getemperten Ausgangszustand des Materials $\Phi \leq 0$ gelten muss.

Sonderfall reversibler Umklappprozesse

Ein für die weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit relevanter Sonderfall tritt auf, wenn gefordert wird, dass bestimmte Umklappprozesse keinen Beitrag zur Dissipationsleistungsdichte in (2.13) liefern. Hinreichend für die Erfüllung dieser Forderung ist die Einhaltung von $F^\xi = 0$ zu allen Zeiten. Umklappprozesse mit dieser Eigenschaft werden im Folgenden als reversibel bezeichnet.

Es sei angenommen, dass die Umklappprozesse $\xi = 1 \dots N^{S,\text{irr}}$ irreversibel und die Umklappprozesse $\xi = (N^{S,\text{irr}} + 1) \dots (N^{S,\text{irr}} + N^{S,\text{rev}})$ reversibel sind, wobei $N^{S,\text{irr}} + N^{S,\text{rev}} = N^S$ gilt. Wenn explizit auf die irreversiblen oder reversiblen Umklappprozesse Bezug genommen wird, werden deren Raten mit $f^{\xi,\text{irr}}$ bzw. $f^{\xi,\text{rev}}$ bezeichnet. Gleiches gilt für die Triebkraftfunktionen F^ξ .

Die Erfüllung der aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik resultierenden Forderung (2.13) kann auf gleiche Weise wie bisher durch die Ermittlung der Raten $f^{\xi,\text{irr}}$ der irreversiblen Umklappprozesse mit Hilfe eines Umklappfunktionals und einer assoziativen Umklappregel realisiert werden:

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_V \phi(F^{\xi,\text{irr}}) dV - 1 \\ f^{\xi,\text{irr}} &= \lambda \frac{\partial \phi}{\partial F^{\xi,\text{irr}}}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Zusätzlich sind die Raten $f^{\xi,\text{rev}}$ jederzeit so zu bestimmen, dass $F^{\xi,\text{rev}} = 0$ erfüllt bleibt. Aus der konkreten Form der in (2.12) eingeführten Triebkraftfunktionen F^ξ ergibt sich allerdings, dass eine eindeutige Bestimmung der Raten $f^{\xi,\text{rev}}$ mit dieser Forderung nur dann möglich ist, wenn die reversiblen Umklappprozessen zugeordneten Spalten der Konnektivitätsmatrix \underline{A} linear unabhängig sind. D. h., wenn durch Streichung der $\xi = 1 \dots N^{S,\text{irr}}$ zugeordneten Spalten aus \underline{A} die reduzierte Matrix $\underline{A}^{\text{red}}$ erzeugt wird, muss $\underline{A}^{\text{red}}$ Rang $N^{S,\text{rev}}$ aufweisen. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass die reversiblen Umklappprozesse aus energetischer Sicht lediglich die freie Helmholtzenergiedichte beeinflussen und keinen Beitrag zur Dissipationsleistungsdichte liefern. Die freie Helmholtzenergiedichte hängt aber neben $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D})$ nur von den inneren Variablenfunktionen bzw. Volumenanteilen der Domänenvarianten ab. Entsprechend ist ausschließlich entscheidend, wie sich die in-

neren Variablenfunktionen durch die reversiblen Umklappprozesse ändern. Der konkrete reversible „Umklappweg“ ist dagegen ohne Einfluss auf die erhaltenen Resultate. Damit ist klar, dass keine eindeutige Bestimmung der Raten der reversiblen Umklappprozesse möglich ist, falls mehrere reversible Umklappwege zur gleichen Änderungsrate der inneren Variablenfunktionen führen können. Mathematisch äußert sich Letzteres in linearen Abhängigkeiten in den Spalten der Konnektivitätsmatrix \underline{A} , welche den reversiblen Umklappprozessen zugeordnet sind. Um eine Eindeutigkeit der Lösung garantieren zu können, wird eine solche lineare Abhängigkeit für alle weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

Aus den vorangegangenen Überlegungen leitet sich das folgende Vorgehen zur Ermittlung der Raten der inneren Variablenfunktionen ab. In einem ersten Schritt erfolgt die Berechnung der „Trial-Raten“ $f^{\xi, \text{rev}(\text{T})}$ der reversiblen Umklappprozesse so, dass

$$0 = \dot{F}^{\xi, \text{rev}}|_{f^{\xi, \text{irr}}=0} \quad (2.24)$$

gilt. Basierend auf diesen Trial-Raten wird die Änderungsrate des Wertes des Umklappfunktionals in Abwesenheit von irreversiblen Umklappprozessen durch

$$\mathcal{P} = \dot{\Phi}|_{f^{\xi, \text{irr}}=0} \quad (2.25)$$

bestimmt. Nach der Durchführung dieses ersten Schrittes ergibt sich die Evolution der inneren Variablenfunktionen im zweiten Schritt ähnlich zu (2.22) aus dem folgenden Algorithmus:

$$\begin{aligned} \text{Falls } \Phi < 0 \text{ oder } \Phi = 0, \mathcal{P} \leq 0 : & \begin{cases} f^{\xi, \text{irr}} = 0 \\ f^{\xi, \text{rev}} = f^{\xi, \text{rev}(\text{T})} \\ \dot{q}^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} f^\xi \end{cases} \\ \text{Falls } \Phi = 0, \mathcal{P} > 0 : & \begin{cases} f^{\xi, \text{irr}} = \lambda \frac{\partial \phi}{\partial F^{\xi, \text{irr}}}, \lambda > 0 \\ \dot{\Phi} = 0 \\ \dot{F}^{\xi, \text{rev}} = 0 \\ \dot{q}^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} f^\xi. \end{cases} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Der wesentliche Zusatz gegenüber (2.22) besteht darin, dass die Raten $f^{\xi, \text{rev}}$ aus dem Gleichungssatz $\dot{F}^{\xi, \text{rev}} = 0$ berechnet werden. Dabei muss für die getemperte Keramik nicht nur $\Phi \leq 0$ sondern auch $F^{\xi, \text{rev}} = 0$ gelten. Auf diese Weise wird die Forderung $F^{\xi, \text{rev}} = 0$ zu allen Zeiten erfüllt.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, dass der Einfachheit halber in den folgenden Ausführungen von der Abwesenheit reversibler Umklappprozesse ausgegangen wird, sofern diese nicht explizit erwähnt sind.

2.2. Funktionale Form für die freie Helmholtzenergiedichte

Für die freie Helmholtzenergiedichte wird die additive Zerlegung

$$\Psi = \int_V \psi \, dV = \Psi^{\text{makro}} + \Psi^{\text{mikro}} + \Psi^{\text{q}} + \Psi^{\text{lu}} = \int_V (\psi^{\text{makro}} + \psi^{\text{mikro}} + \psi^{\text{q}} + \psi^{\text{lu}}) \, dV \quad (2.27)$$

angenommen. Die Größe Ψ^{makro} stellt einen Energiebeitrag dar, der ohne Änderung des inneren Materialzustands vollständig rückgewinnbar ist; Ψ^{mikro} berücksichtigt die im Material aufgrund von Korninteraktionen gespeicherte Energie; Ψ^{q} dient der Beschreibung des materialspezifischen Verfestigungsverhaltens und wird empirisch gewählt; und Ψ^{lu} wird benutzt um die Zwangsbedingung (2.3a) zu realisieren. Die zugehörigen Integranden ψ^{makro} , ψ^{mikro} und ψ^{lu} werden im Folgenden näher spezifiziert, während die genaue Form von ψ^{q} noch offen gelassen wird.

2.2.1. Form für ψ^{makro} und ψ^{mikro}

Die Gewinnung von Ausdrücken für ψ^{makro} und ψ^{mikro} erfolgt anhand des in Abschnitt 2.1.1 eingeführten RVE. Es wird angenommen, dass das elektromechanische Materialverhalten in Abwesenheit von Umklappvorgängen im gesamten RVE linear und homogen ist. Dies ist schon allein deshalb eine starke Vereinfachung, weil das reale reversible Materialverhalten von der Richtung des intrinsischen Dipols der Domänen abhängt [13]. Folglich ist auf mikroskopischer Ebene inhomogenes reversibles Materialverhalten zu erwarten. Allerdings haben Untersuchungen von Huber und Fleck [61] mit einem mikromechanischen Modell ergeben, dass der Einfluss dieser Inhomogenität auf die makroskopische Großsignalantwort moderat ist. In ähnlicher Weise wurden von Neumeister [103] mikromechanische Rechnungen mit isotropen homogenen linearen Materialgleichungen für PZT-Keramiken durchgeführt. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten festgestellt werden. Insofern erscheint es für die Modellierung des Großsignalverhaltens ferroelektroelastischer Keramiken vertretbar, von homogenem reversiblen Materialverhalten auszugehen. Eine Folge dieser Annahme ist, dass die reversiblen Materialeigenschaften der Domänen identisch mit denen der Körner und des Kornverbunds sind.

Die mechanische Spannung $\boldsymbol{\sigma}^{\text{G}}$ und das elektrische Feld \mathbf{E}^{G} innerhalb eines Korns mit der Orientierung (Ω, Θ, Φ) werden als homogen angenommen. Dies entspricht einer verallgemeinerten Reuss-Mittelung (siehe auch Abschnitt 1.2.5 bzgl. der Analogien zwischen elektrischen und mechanischen Feldgrößen). Einige weiterführende Kommentare zur Verwendung der Reuss-Mittelung sind in [113] zu finden. Auch die remanente Verzerrung und die remanente Polarisation werden als homogen im Korn angenommen. Diese Größen werden wie bisher mit $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{r,G}}$ bzw. $\mathbf{P}^{\text{r,G}}$ bezeichnet und bestimmen sich mit (2.4) aus den Volumenanteilen der Domänenvarianten. Vorerst wird außerdem davon ausgegangen, dass für alle Körner im RVE die gleiche Verzerrung $\boldsymbol{\varepsilon}$ und elektrische Verschiebungsflussdichte \mathbf{D} vorgegeben ist. Dies kann als verallgemeinerte Voigt-Mittelung angesehen werden. Im Folgenden bezieht sich der Superskript ‘V’ auf dieses Verständnis der Voigt-Mittelung. Ein ähnlicher Ansatz wie vorstehend beschrieben wird von Lange und Ricoeur [84] verfolgt. Dabei bezieht sich der Begriff Voigt-Mittelung allerdings auf die Annahme konstanter mechanischer Verzerrungen und elektrischer Felder für alle Körner.

Mit den vorangegangenen Annahmen und Vereinfachungen ist der Zusammenhang zwischen $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D})$ und den Spannungen/elektrischen Feldern im Korn $(\boldsymbol{\sigma}^{\text{G,V}}, \mathbf{E}^{\text{G,V}})$ durch

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^{\text{r,G}} &= S_{ijkl}^{\text{E}} \sigma_{kl}^{\text{G,V}} + d_{kij} E_k^{\text{G,V}} \\ D_i - P_i^{\text{r,G}} &= d_{ikl} \sigma_{kl}^{\text{G,V}} + \kappa_{ik}^{\sigma} E_k^{\text{G,V}}\end{aligned}\quad (2.28)$$

gegeben. Dabei sind \mathbf{S}^{E} der elastische Nachgiebigkeitstensor bei konstantem elektrischen Feld, \mathbf{d} der piezoelektrische Koppeltensor und $\boldsymbol{\kappa}^{\sigma}$ der dielektrische Permittivitätstensor bei konstanter mechanischer Spannung. Diese Tensoren beschreiben das lineare Materialverhalten. Sie dürfen nichtsdestotrotz von der remanenten Verzerrung $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{r}}$ und der remanenten Polarisation \mathbf{P}^{r} abhängen.

Aus Inversion von (2.28) folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^{\text{G,V}} &= C_{ijkl}^{\text{D}} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r,G}}) - h_{kij} (D_k - P_k^{\text{r,G}}) \\ E_i^{\text{G,V}} &= -h_{ikl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r,G}}) + \beta_{ik}^{\varepsilon} (D_k - P_k^{\text{r,G}}).\end{aligned}\quad (2.29)$$

Hierbei wurden die Materialtensoren \mathbf{C}^{D} , \mathbf{h} und $\boldsymbol{\beta}^{\varepsilon}$ eingeführt. Diese hängen durch Inversion mit \mathbf{S}^{E} , \mathbf{d} und $\boldsymbol{\kappa}^{\sigma}$ zusammen (siehe z. B. [134] für die entsprechenden Beziehungen).

Eine Mittelung von (2.29) über alle Körner bzw. Kornorientierungen ergibt unter Berücksichtigung von (2.5) die folgenden Ausdrücke für die mittlere mechanische Spannung $\boldsymbol{\sigma}^{\text{V}}$ und das mittlere elektrische Feld \mathbf{E}^{V} :

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^{\text{V}} &= C_{ijkl}^{\text{D}} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r}}) - h_{kij} (D_k - P_k^{\text{r}}) \\ E_i^{\text{V}} &= -h_{ikl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r}}) + \beta_{ik}^{\varepsilon} (D_k - P_k^{\text{r}}).\end{aligned}\quad (2.30)$$

Nun besteht die Möglichkeit, die rechte Seite von (2.29) in einen mittleren und einen Fluktuationsanteil zu zerlegen:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^{\text{G,V}} &= \sigma_{ij}^{\text{V}} + \tilde{\sigma}_{ij}^{\text{G,V}} \\ E_i^{\text{G,V}} &= E_i^{\text{V}} + \tilde{E}_i^{\text{G,V}}.\end{aligned}\quad (2.31)$$

In diesen Gleichungen sind $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^{\text{G,V}}$ die mechanischen Spannungsfuktuationen und $\tilde{\mathbf{E}}^{\text{G,V}}$ die elektrischen Feldfluktuationen. Definitionsgemäß verschwindet deren Mittelwert über alle Kornorientierungen. Durch Kombination von (2.31), (2.29) und (2.30) erhält man die Ausdrücke

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}_{ij}^{\text{G,V}} &= \sigma_{ij}^{\text{G,V}} - \sigma_{ij}^{\text{V}} = C_{ijkl}^{\text{D}} (\varepsilon_{kl}^{\text{r}} - \varepsilon_{kl}^{\text{r,G}}) - h_{kij} (P_k^{\text{r}} - P_k^{\text{r,G}}) \\ \tilde{E}_i^{\text{G,V}} &= E_i^{\text{G,V}} - E_i^{\text{V}} = -h_{ikl} (\varepsilon_{kl}^{\text{r}} - \varepsilon_{kl}^{\text{r,G}}) + \beta_{ik}^{\varepsilon} (P_k^{\text{r}} - P_k^{\text{r,G}})\end{aligned}\quad (2.32)$$

für $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^{\text{G,V}}$ und $\tilde{\mathbf{E}}^{\text{G,V}}$.

Es ist zu erwarten, dass die Voigt-Mittelung die aus Korninteraktionen resultierenden mechanischen Spannungs- und elektrischen Feldfluktuationen überschätzt. Ein pragmatischer Ansatz zur Behebung dieses Defekts ist eine Skalierung der Fluktuationen mit dem „Korninteraktionsparameter“ $0 \leq \gamma \leq 1$. Damit sind die mechanischen Spannungen im

Korn σ^G und die elektrischen Felder im Korn E^G durch

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^G &= \sigma_{ij}^V + \gamma \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} = C_{ijkl}^D \left[\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^r + \gamma(\varepsilon_{kl}^r - \varepsilon_{kl}^{r,G}) \right] - h_{kij} \left[D_k - P_k^r + \gamma(P_k^r - P_k^{r,G}) \right] \\ E_i^G &= E_i^V + \gamma \tilde{E}_i^{G,V} = -h_{ikl} \left[\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^r + \gamma(\varepsilon_{kl}^r - \varepsilon_{kl}^{r,G}) \right] + \beta_{ik}^\varepsilon \left[D_k - P_k^r + \gamma(P_k^r - P_k^{r,G}) \right]\end{aligned}\quad (2.33)$$

gegeben, vgl. Gleichung (2.31). Im Falle von $\gamma = 1$ entsprechen diese Gleichungen der oben diskutierten Voigt-Mittelung und im Falle $\gamma = 0$ einer Reuss-Mittelung. Damit erlaubt der Materialparameter γ eine „Interpolation“ zwischen beiden Mittelungsverfahren.

Aufgrund der Annahme linearen reversiblen Materialverhaltens kann die mit einer bestimmten Kornorientierung verbundene freie Helmholtzenergiedichte ψ^G aus

$$\begin{aligned}\psi^G &= \frac{1}{2} S_{ijkl}^E \sigma_{ij}^G \sigma_{kl}^G + d_{kij} \sigma_{ij}^G E_k^G + \frac{1}{2} \kappa_{ij}^\sigma E_i^G E_j^G \\ &= \frac{1}{2} S_{ijkl}^E \left(\sigma_{ij}^V \sigma_{kl}^V + \gamma \sigma_{ij}^V \tilde{\sigma}_{kl}^{G,V} + \gamma \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} \sigma_{kl}^V + \gamma^2 \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} \tilde{\sigma}_{kl}^{G,V} \right) \\ &\quad + d_{kij} \left(E_k^V \sigma_{ij}^V + \gamma E_k^V \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} + \gamma \tilde{E}_k^{G,V} \sigma_{ij}^V + \gamma^2 \tilde{E}_k^{G,V} \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \kappa_{ij}^\sigma \left(E_i^V E_j^V + \gamma E_i^V \tilde{E}_j^{G,V} + \gamma \tilde{E}_i^{G,V} E_j^V + \gamma^2 \tilde{E}_i^{G,V} \tilde{E}_j^{G,V} \right)\end{aligned}\quad (2.34)$$

berechnet werden. Dabei wurde der Ausdruck zur Rechten des zweiten Gleichheitszeichens unter Zuhilfenahme von (2.33) gewonnen.

Schließlich ergibt die Mittelung von (2.34) über alle Kornorientierungen

$$\int_V \psi^G dV = \int_V (\psi^{\text{makro}} + \psi^{\text{mikro}}) dV \quad (2.35)$$

mit

$$\begin{aligned}\psi^{\text{makro}} &= \frac{1}{2} S_{ijkl}^E \sigma_{ij}^V \sigma_{kl}^V + d_{kij} E_k^V \sigma_{ij}^V + \frac{1}{2} \kappa_{ij}^\sigma E_i^V E_j^V \\ &= \frac{1}{2} C_{ijkl}^D (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^r)(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^r) - h_{kij} (D_k - P_k^r)(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^r) + \frac{1}{2} \beta_{ij}^\varepsilon (D_i - P_i^r)(D_j - P_j^r)\end{aligned}\quad (2.36a)$$

$$\begin{aligned}\psi^{\text{mikro}} &= \gamma^2 \left(\frac{1}{2} S_{ijkl}^E \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} \tilde{\sigma}_{kl}^{G,V} + d_{kij} \tilde{E}_k^{G,V} \tilde{\sigma}_{ij}^{G,V} + \frac{1}{2} \kappa_{ij}^\sigma \tilde{E}_i^{G,V} \tilde{E}_j^{G,V} \right) \\ &= \gamma^2 \left[\frac{1}{2} C_{ijkl}^D (\varepsilon_{ij}^r - \varepsilon_{ij}^{r,G})(\varepsilon_{kl}^r - \varepsilon_{kl}^{r,G}) - h_{kij} (P_k^r - P_k^{r,G})(\varepsilon_{ij}^r - \varepsilon_{ij}^{r,G}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \beta_{ij}^\varepsilon (P_i^r - P_i^{r,G})(P_j^r - P_j^{r,G}) \right].\end{aligned}\quad (2.36b)$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass die mechanischen Spannungs- und elektrischen Feldfluktuationen $\tilde{\sigma}^{G,V}$ und $\tilde{E}^{G,V}$ im Mittel über alle Kornorientierungen verschwinden. Weiterhin wurden (2.30) und (2.32) verwendet. Es ist zu bemerken, dass ψ^{makro} unabhängig von der Kornorientierung ist. Entsprechend gilt $\psi^{\text{makro}} = \Psi^{\text{makro}}$. Eine wesentliche Eigenschaft von (2.36b) ist, dass die aus Korninteraktionen resultierenden Energiebeiträge ψ^{mikro} durch die Differenzen zwischen makroskopischer remanenter Verzerrung und remanenter Kornver-

zerrung sowie makroskopischer remanenter Polarisation und remanenter Kornpolarisation bestimmt sind. Ein ähnlicher Ansatz wurde von Chen und Lynch [21] basierend auf einer von McMeeking und Hwang [91] mit der Eshelby-Methode abgeleiteten analytischen Lösung verwendet. Gemäß (2.36b) weisen remanente Verzerrungs- und Polarisationszustände, welche mit einer inhomogenen Verteilung der remanenten Kornverzerrungen und -polarisationen im RVE verbunden sind, höhere Werte für Ψ^{mikro} auf als solche mit homogener Verteilung der remanenten Korngrößen. Daher ist es aus energetischer Sicht schwieriger, inhomogene remanente Zustände zu erreichen als homogene. Dies ist konsistent mit der experimentellen Beobachtung, dass sehr hohe Lasten benötigt werden, um (im Vergleich zur spontanen Dehnung) signifikante remanente Verzerrungen in Keramiken mit rein tetragonaler Gitterstruktur zu erzeugen. Für diese Materialien ist es i. Allg. kinematisch unmöglich, remanente Verzerrungszustände einzustellen, welche mit der gleichen remanenten Verzerrung für alle Körner einhergehen [103, 104, 135].

Trotz der erheblichen Vereinfachungen wird vermutet, dass die angegebenen Formen für ψ^{makro} und ψ^{mikro} eine qualitativ richtige Beschreibung des ferroelektroelastischen Großsignalverhaltens erlauben. Durch die Einführung des Materialparameters γ besteht die Möglichkeit, das Modell an experimentelle Daten anzupassen.

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass die gleichen Ausdrücke wie in (2.36a) und (2.36b) ausgehend von einer Reuss-Mittelung mit einer Skalierung der Verzerrungsfluktuationen erhalten werden.

Es verbleibt, konkrete Ansätze für die Materialtensoren \mathbf{C}^D , \mathbf{h} und β^ϵ bzw. alternativ \mathbf{S}^E , \mathbf{d} und κ^σ bereitzustellen. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird für Letztere die Form

$$S_{ijkl}^E = \frac{1+\nu}{2Y}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) - \frac{\nu}{Y}\delta_{ij}\delta_{kl} \quad (2.37a)$$

$$d_{kij} = \frac{P_m^r}{P_0} \left[d_{31}\delta_{km}\delta_{ij} + \frac{1}{2}(d_{33} - d_{31})(\delta_{im}\delta_{jk} + \delta_{jm}\delta_{ik}) \right] \quad (2.37b)$$

$$\kappa_{ik}^\sigma = \kappa\delta_{ik} \quad (2.37c)$$

gewählt. Dabei bezeichnet δ_{ij} das Kronecker-Delta; Y ist der Elastizitätsmodul; ν ist die Querkontraktionszahl; d_{33} und d_{31} sind die piezoelektrischen Konstanten; κ ist die Permittivität; und P_0 ist die remanente Sättigungspolarisation, d.h. der größtmögliche erreichbare Betrag der remanenten Polarisation. Die piezoelektrische Konstante d_{15} taucht nicht in (2.37b) auf, da die Wahl $d_{33} - d_{31} - d_{15} = 0$ verwendet wurde. Dies ist notwendig, um totale Differenzierbarkeit von \mathbf{d} an der Stelle $P_k^r = 0$ zu gewährleisten und um weitere unerwünschte Effekte wie negative Umklappmultiplikatoren zu vermeiden [136]. Das Verhalten vieler piezoelektrischer Keramiken ist vereinbar mit der Einschränkung $d_{33} - d_{31} - d_{15} = 0$. So wurden beispielsweise von Bechmann [11] für Barium-Titanat-Keramiken die Werte $d_{33} = 191 \text{ pm/V}$, $d_{31} = -79 \text{ pm/V}$ und $d_{15} = 270 \text{ pm/V}$ gefunden, was exakt auf $d_{33} - d_{31} - d_{15} = 0$ führt. Für die weiche PZT-Keramik PIC255 gibt der Hersteller (PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland) $d_{33} = 400 \text{ pm/V}$, $d_{31} = -180 \text{ pm/V}$ und $d_{15} = 550 \text{ pm/V}$ an [115], woraus für $d_{33} - d_{31} - d_{15}$ ein mit 30 pm/V im Vergleich zur betragsmäßigen Größe der piezoelektrischen Konstanten vernachlässigbar geringer Wert resultiert. Damit positive Definitheit der linearen Moduln \mathbf{S}^E , \mathbf{d} und κ^σ im Sinne von

$$\frac{1}{2}S_{ijkl}^E a_{ij}a_{kl} + d_{kij}b_k a_{ij} + \frac{1}{2}\kappa_{ij}^\sigma b_i b_j > 0 \quad (2.38)$$

für beliebige, nicht vollständig verschwindende Vektoren \mathbf{b} und symmetrische Tensoren \mathbf{a} sichergestellt ist, müssen die Materialparameter Y , ν , d_{33} , d_{31} und κ die folgenden Bedingungen erfüllen [136]:

$$\begin{aligned} Y &> 0 \\ -1 < \nu < 0,5 \\ \kappa &> 0 \\ \frac{Y}{\kappa} \left[\frac{2d_{31}^2 + 4\nu d_{31}d_{33} + (1-\nu)d_{33}^2}{(1+\nu)(1-2\nu)} \right] &< 1 \\ \frac{Y}{\kappa} \left[\frac{(d_{33} - d_{31})^2}{2(1+\nu)} \right] &< 1. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Dabei ist die letzte Ungleichung redundant. D. h., sie ist erfüllt, wenn die ersten vier Bedingungen erfüllt sind.

Abschließend soll der Wert des Korninteraktionsparameters γ abgeschätzt werden. Dies gelingt basierend auf einer von McMeeking und Hwang [91] durchgeführten Analyse eines piezoelektrischen Einschlusses. Hierzu sei der piezoelektrische Kuppel-effekt vernachlässigt ($d_{33} = d_{31} = 0$) und von volumenerhaltenden remanenten Verzerrungen der Körner ausgegangen ($\varepsilon_{kk}^{r,G} = 0$). Außerdem wird für die Querkontraktionszahl vereinfachend der für die meisten ferroelektroelastischen Keramiken mit guter Näherung zutreffende Wert $\nu = 1/3$ benutzt. Ferner soll nur eine einzige Kornorientierung (Ω^* , Θ^* , Φ^*) nichtverschwindende remanente Kornverzerrung $\varepsilon^{r,G*}$ und nichtverschwindende remanente Kornpolarisation $\mathbf{P}^{r,G*}$ aufweisen. Mit (2.5) gilt dann $\varepsilon_{kl}^r = 0$ sowie $P_k^r = 0$. Aus Invertierung von (2.37a) und (2.37c) und Einsetzen der Resultate in (2.36b) folgt für die Kornorientierung (Ω^* , Θ^* , Φ^*) der Ausdruck

$$\psi^{\text{mikro}*} = \gamma^2 \frac{3Y}{8} \varepsilon_{ij}^{r,G*} \varepsilon_{ij}^{r,G*} + \gamma^2 \frac{1}{2\kappa} P_i^{r,G*} P_i^{r,G*}. \quad (2.40)$$

Diese Größe beschreibt den in Abwesenheit äußerer mechanischer Spannungen und elektrischer Felder durch Korninteraktionen verursachten kornvolumenbezogenen Beitrag des Korns mit der Orientierung (Ω^* , Θ^* , Φ^*) zur freien Helmholtzenergiedichte. Für den entsprechenden Fall eines in einer unendlichen isotropen Matrix (Elastizitätsmodul Y , Querkontraktionszahl $\nu = 1/3$, Permittivität κ , keine remanenten Verzerrungen und Polarisationen) eingebetteten kugelförmigen Korns (Elastizitätsmodul Y , Querkontraktionszahl $\nu = 1/3$, Permittivität κ , volumenerhaltende homogene remanente Verzerrung $\varepsilon^{r,G*}$, homogene remanente Polarisation $\mathbf{P}^{r,G*}$) kann aus den Ergebnissen von McMeeking und Hwang [91]

$$\tilde{\psi}^{\text{mikro}*} = \frac{Y}{5} \varepsilon_{ij}^{r,G*} \varepsilon_{ij}^{r,G*} + \frac{1}{6\kappa} P_i^{r,G*} P_i^{r,G*} \quad (2.41)$$

abgeleitet werden. Dabei besitzt $\tilde{\psi}^{\text{mikro}*}$ eine zu $\psi^{\text{mikro}*}$ analoge Bedeutung. Aus einem Vergleich der mechanischen Terme in (2.40) und (2.41) kann $\gamma = \sqrt{8/15} \approx 0,73$ abgeleitet werden. Der Vergleich der elektrischen Terme liefert $\gamma = \sqrt{1/3} \approx 0,58$. Damit kann der Bereich $\gamma = 0,58 \dots 0,73$ als Grundlage für einen ersten Schätzwert für den Korninteraktionsparameter dienen. Die Diskussion lässt sich (mit gleichen Ergebnissen) leicht auf den Fall erweitern, dass Körner aller Orientierungen eine nichtverschwindende remanente Verzerrung und remanente Polarisation aufweisen. Dann besitzt die Matrix,

in welche die Körner im Einschlussmodell eingebettet sind, einen homogenen remanenten Verzerrungs- und Polarisationszustand. Allerdings wird mit diesem Ansatz der mit Korninteraktionen verbundene Beitrag zur freien Helmholtzenergiedichte basierend auf der fiktiven Einbettung der Körner in eine „mittlere“ Matrix berechnet. Im Gegensatz dazu interagieren die Körner in der Realität direkt miteinander. Nichtsdestotrotz erscheint es eher unwahrscheinlich, dass dieser Aspekt den angegebenen Bereich für den Korninteraktionsparameter stark beeinflusst. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Ausbildung inhomogener remanenter Verzerrungs- und Polarisationszustände in den Körnern wie auch in der Matrix vollständig vernachlässigt; und auch im hybriden Modell können diese Zustände nur empirisch durch Anpassung von γ berücksichtigt werden. Allerdings zeigen die FE-Rechnungen von Haug u. a. [52] für den Fall eines zweidimensionalen Kornverbundes mit tetragonaler Gitterstruktur, dass die Auflösung der inhomogenen Felder innerhalb der Körner kaum Einfluss auf die Ergebnisse hat. Von einer weiteren Diskussion dieses Sachverhalts wird an dieser Stelle abgesehen. In jedem Fall sollte der angegebene Bereich $\gamma = 0,58 \dots 0,73$ als grobe Näherung und nicht als zwingend zu erfüllende Bedingung angesehen werden.

2.2.2. Bedingungen an ψ^q

Der Integrand ψ^q soll das materialabhängige Verfestigungsverhalten beschreiben. Er wird noch offen gelassen und später materialspezifisch gewählt. Es bestehen allerdings die Beschränkungen, dass ψ^q nur von den inneren Variablenfunktionen q^α abhängen darf und positiv definit sein muss. Letzteres entspricht der Forderung

$$\delta^2 \psi^q = \sum_{\alpha=1}^{N^Q} \sum_{\beta=1}^{N^Q} \frac{\partial^2 \psi^q}{\partial q^\alpha \partial q^\beta} \delta q^\alpha \delta q^\beta > 0 \quad (2.42)$$

für beliebige, nicht identisch verschwindende Wahlen von δq^α . Unter bestimmten Bedingungen ist eine Abschwächung von (2.42) auf die Forderung positiver Semidefinitheit möglich. Allerdings sollte Indefinitheit oder negative Definitheit in jedem Fall ausgeschlossen werden, um eine eindeutige Lösbarkeit der Gleichungen des hybriden Modells sowohl bei Vorgabe der Geschichte der mechanischen Spannungen/elektrischen Felder als auch bei Vorgabe der Geschichte der Verzerrungen/elektrischen Verschiebungsflussdichten garantieren zu können.

2.2.3. Form für ψ^{lu}

Für ψ^{lu} wird die logarithmische Barrierefunktion

$$\psi^{\text{lu}} = -\mu \sum_{\alpha=1}^{N^Q} \ln(q^\alpha) \quad (2.43)$$

gewählt. Dabei ist $\mu > 0$ der Barriere-Parameter. Es soll betont werden, dass ψ^{lu} nicht als physikalischer Energiebeitrag anzusehen ist. Vielmehr wird ψ^{lu} benutzt, um die Zwangsbedingung (2.3a) umzusetzen. Dies geschieht dadurch, dass die freie Helmholtzenergiedichte bei Annäherung an unzulässige Zustände $q^\alpha < 0$ sehr schnell ansteigt. Es ist notwen-

dig, den Barriere-Parameter μ so klein zu wählen, dass eine weitere Verringerung von μ nur noch zu einer vernachlässigbaren Änderung der mit dem Modell berechneten Resultate führt. Es sei außerdem angemerkt, dass die konkrete Form für ψ^{lu} im Hinblick auf die numerische Auswertung des hybriden Modells gewählt wurde. Durch (2.43) wird der benutzte numerische Algorithmus zur klassischen Barriere-Methode mit logarithmischer Barrierefunktion. Dies ermöglicht die Verwendung einer Reihe nützlicher Resultate aus der Mathematik (siehe z. B. [31]).

2.2.4. Makroskopische „Spannungs-Verzerrungs“-Beziehungen

Für die vorgenommene spezielle Wahl der freien Helmholtzenergiedichte lassen sich die makroskopischen mechanischen Spannungen und elektrischen Felder auf einfache Weise mittels (2.10) errechnen. Es folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl}^{\text{D}}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r}}) - h_{kij}(D_k - P_k^{\text{r}}) \\ E_i &= -h_{ikl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r}}) + \beta_{ik}^{\varepsilon}(D_k - P_k^{\text{r}}).\end{aligned}\tag{2.44}$$

Diese Form des Zusammenhangs zwischen $(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{E})$ und $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D})$ wird in einer Reihe von makroskopischen Materialmodellen verwendet, siehe z. B. [82].

2.2.5. Wichtige mathematische Eigenschaften

Zur Diskussion der mathematischen Eigenschaften des Ansatzes für die freie Helmholtzenergiedichte wird dieser mit (2.27) und (2.35) als

$$\Psi = \int_V (\psi^{\text{G}} + \psi^{\text{q}} + \psi^{\text{lu}}) \, dV \tag{2.45}$$

geschrieben. Ψ ist im zulässigen Bereich $q^\alpha > 0^1$ positiv definit bzgl. $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D}, q^\alpha)$ (und folglich auch nur bzgl. q^α). D. h.,

$$\delta^2 \Psi = \int_V (\delta^2 \psi^{\text{G}} + \delta^2 \psi^{\text{q}} + \delta^2 \psi^{\text{lu}}) \, dV > 0 \tag{2.46}$$

für beliebige, nicht gleichzeitig identisch verschwindende $(\delta \boldsymbol{\varepsilon}, \delta \boldsymbol{D}, \delta q^\alpha)$. Um dies zu zeigen, sind die folgende Eigenschaften auszunutzen:

- I: ψ^{G} ist positiv definit bzgl. $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D})$ (siehe Anhang B),
- II: ψ^{G} ist positiv semidefinit bzgl. $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D}, q^\alpha)$ (siehe Anhang B),
- III: ψ^{q} hängt nur von q^α ab und ist gemäß der Forderung (2.42) positiv definit,
- IV: ψ^{lu} hängt nur von q^α ab und ist im zulässigen Bereich $q^\alpha > 0$ positiv definit (leicht durch Ausrechnen von $\delta^2 \psi^{\text{lu}}$ zu zeigen).

Es werden nun die folgenden Fälle unterschieden:

¹Das Gleichheitszeichen in $q^\alpha \geq 0$ in (2.3a) entfällt, da Zustände mit $q^\alpha = 0$ aufgrund der dort gemäß (2.43) unendlich werdenden Energiedichte nicht erreichbar sind.

1. δq^α verschwindet identisch, aber $(\delta \boldsymbol{\varepsilon}, \delta \mathbf{D})$ nicht (da für die Untersuchung der Definitheit gleichzeitiges identisches Verschwinden von $(\delta \boldsymbol{\varepsilon}, \delta \mathbf{D}, \delta q^\alpha)$ ausgeschlossen wurde, ist Letzteres eine triviale Konsequenz aus Ersterem),
2. δq^α verschwindet nicht identisch.

Im ersten Fall gilt wegen der Eigenschaften I, III, IV $\delta^2 \psi^G > 0$, $\delta^2 \psi^q = 0$, $\delta^2 \psi^{lu} = 0$ und somit auch (2.46). Im zweiten Fall ist mit den Eigenschaften II, III, IV $\delta^2 \psi^G \geq 0$, $\delta^2 \psi^q > 0$, $\delta^2 \psi^{lu} > 0$. Auch hieraus resultiert die Erfüllung von (2.46).

Aufgrund der Linearität der Nebenbedingungen (2.3a) ist der zulässige Bereich für $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D}, q^\alpha)$ konvex. Daher impliziert (2.46) strikte Konvexität von Ψ bzgl. $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D}, q^\alpha)$. D. h.,

$$\begin{aligned} \Psi \left[(1 - \beta) \varepsilon_{kl}^1 + \beta \varepsilon_{kl}^2, (1 - \beta) D_k^1 + \beta D_k^2, (1 - \beta) q^{\alpha,1} + \beta q^{\alpha,2} \right] \\ < (1 - \beta) \Psi (\varepsilon_{kl}^1, D_k^1, q^{\alpha,1}) + \beta \Psi (\varepsilon_{kl}^2, D_k^2, q^{\alpha,2}) \quad \forall \beta \in (0, 1) \end{aligned} \quad (2.47)$$

für beliebige zulässige, nicht identische Wahlen $(\boldsymbol{\varepsilon}^1, \mathbf{D}^1, q^{\alpha,1})$ und $(\boldsymbol{\varepsilon}^2, \mathbf{D}^2, q^{\alpha,2})$. Als Spezialfall ist in (2.47) strikte Konvexität von Ψ bzgl. q^α enthalten.

2.3. Funktionale Form für das Umklappfunktional

Es wird die folgende Form für das Umklappfunktional angenommen:

$$\Phi = \int_V \phi \, dV - 1 = \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV - 1. \quad (2.48)$$

Dabei sind $n > 1$ und $\eta^\xi > 0$ ($\xi = 1 \dots N^S$) Materialparameter, welche angepasst werden können, um die mit dem Modell berechnete Materialantwort an experimentelle Daten anzugleichen. Im Folgenden werden n als „Umklappexponent“ und η^ξ als „Umklappbarrieren“ bezeichnet. Das Umklappfunktional (2.48) erfüllt die in Abschnitt 2.1.4 genannten Forderungen. D. h., es ist konvex bzgl. F^ξ und erfüllt die Bedingung $\Phi|_{F^\xi=0} < 0$. Im Sonderfall des Auftretens reversibler Umklappprozesse ist in (2.48) nur über $\xi = 1 \dots N^{S,irr}$ zu summieren.

Für $\partial \phi / \partial F^\xi$ erhält man aus (2.48) folgendes Resultat:

$$\frac{\partial \phi}{\partial F^\xi} = \frac{1}{\eta^\xi} \frac{n}{n-1} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign} (F^\xi). \quad (2.49)$$

Allerdings ist es wegen des Vorfaktors λ in (2.18) zulässig, die rechte Seite von (2.49) noch mit einem beliebigen konstanten Term zu multiplizieren. Deshalb wird im Hinblick auf weitere Betrachtungen

$$\frac{\partial \phi}{\partial F^\xi} = \frac{1}{\eta^\xi} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign} (F^\xi) \quad (2.50)$$

gesetzt. Damit folgt aus (2.18) der Ausdruck

$$f^\xi = \frac{\lambda}{\eta^\xi} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign} (F^\xi) \quad (2.51)$$

für die Umklappraten.

2.3.1. Dissipationsfunktional

In Anhang A.2 ist gezeigt, dass sich die in (2.13) eingeführte Dissipationsleistungsdichte $\dot{\Delta}$ bei Verwendung der Evolutionsgleichungen aus Abschnitt 2.1.4 in eindeutiger Weise als nur von den Raten f^ξ der Umklappprozesse abhängiges Funktional $\dot{\Delta}(f^\xi)$ ausdrücken lässt. Bei Bezugnahme auf dieses Funktional wird im Folgenden vom „Dissipationsfunktional“ gesprochen. Aufgrund seiner Bedeutung für die numerische Auswertung des hybriden Modells soll an dieser Stelle auf das zum Umklappfunktional (2.48) gehörige Dissipationsfunktional eingegangen werden. Für dieses kann der folgende explizite Ausdruck gewonnen werden (siehe Anhang A.3):

$$\dot{\Delta}(f^\xi) = \left(\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} |\eta^\xi f^\xi|^n dV \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (2.52)$$

Auch hier ist beim Auftreten reversibler Umklappprozesse nur über $\xi = 1 \dots N^{S,irr}$ zu summieren. Dies entspricht dem Setzen von $\eta^{\xi,rev} = 0$.

Eine wesentliche Eigenschaft des Dissipationsfunktionals (2.52) ist, dass $\dot{\Delta} \geq 0$ für beliebige Raten f^ξ gilt. Dies zeigt erneut die Erfüllung der aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleiteten Forderung (2.13). Weiterhin ist $\dot{\Delta}$ positiv homogen vom Grad 1. D. h.,

$$\dot{\Delta}(\alpha f^\xi) = \alpha \dot{\Delta}(f^\xi) \quad \forall \alpha > 0. \quad (2.53)$$

In Worten bedeutet dies, dass sich der Wert des Dissipationsfunktionals um den positiven Faktor α erhöht, wenn sich die Rate der Umklappprozesse um denselben Faktor erhöht. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die dissipierte Energiedichte nicht von der Ablaufgeschwindigkeit der Umklappprozesse, sondern nur vom „Umklappweg“ abhängt.

Darüber hinaus ist das Dissipationsfunktional (2.52) konvex bzgl. f^ξ . Demzufolge gilt

$$\dot{\Delta}[(1 - \beta) f^{\xi,1} + \beta f^{\xi,2}] \leq (1 - \beta) \dot{\Delta}(f^{\xi,1}) + \beta \dot{\Delta}(f^{\xi,2}) \quad \forall \beta \in (0, 1) \quad (2.54)$$

für beliebige Wahlen $f^{\xi,1}$ und $f^{\xi,2}$. Das Gleichheitszeichen in (2.54) kann entfallen, wenn neben der ohnehin gestellten Forderung $n > 1$ die folgenden Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind: 1) weder $f^{\xi,1}$ noch $f^{\xi,2}$ verschwinden identisch; 2) $f^{\xi,1}$ und $f^{\xi,2}$ sind nicht über einen konstanten Faktor verknüpft (d. h. nicht proportional zueinander); 3) alle Umklappprozesse sind irreversibel und folglich gehen die Umklappraten aller Umklappprozesse in die Dissipationsleistungsdichte ein. In diesem Fall liegt damit sogar strikte Konvexität von $\dot{\Delta}(\beta)$ bei Bewegung entlang einer „geraden Linie“ $(1 - \beta)f^{\xi,1} + \beta f^{\xi,2}$ vor. Die genannten Konvexitätseigenschaften des Dissipationsfunktionals (2.52) lassen sich mit Hilfe der Minkowski-Ungleichung für Integrale (siehe z. B. [51], S. 146 ff.) zeigen².

Außerdem ist $\dot{\Delta}$ bei $f^\xi = 0$ nicht differenzierbar (in dem Sinne dass die erste Variation nicht existiert). Dies resultiert aus der Tatsache, dass $\dot{\Delta}$ ähnliche Eigenschaften wie eine

²Die Konvexitätseigenschaften kann man sich auch durch die Ähnlichkeit von $\dot{\Delta}$ aus (2.52) mit der p -Norm $\|\mathbf{x}\|_p = \left(\sum_{i=1}^N |x_i|^p \right)^{1/p}$ eines Vektors \mathbf{x} für $p = n > 1$ klarmachen, wobei insbesondere der zweidimensionale Fall ($N = 2$) der Anschauung zugänglich ist.

Kegelmantelfläche aufweist [97]. D. h., wenn man sich ausgehend von $f^\xi = 0$ in eine feste Richtung δf^ξ bewegt, ist $\mathring{\Delta}(\epsilon) = \mathring{\Delta}(\epsilon \delta f^\xi)$ eine Betragsfunktion.

Im (in der in dieser Arbeit vorgestellten Version des hybriden Modells nicht zugelassenen) Grenzfall $n = 1$ wird aus (2.52)

$$\mathring{\Delta}_1(f^\xi) = \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} |\eta^\xi f^\xi| dV. \quad (2.55)$$

Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass die einzelnen Umklappprozesse analog zu Coulombschen Reibelementen mit der Dissipationsfunktion $\eta^\xi |f^\xi|$ versehen sind. Basierend darauf erfolgt eine Aufsummation der Beiträge aller Umklappprozesse und eine Mittelung über alle Kornorientierungen.

Es sei darauf hingewiesen, dass anstatt des Umklappfunktionals und der assoziativen Umklappregel prinzipiell auch das Dissipationsfunktional als konstitutiver Zusammenhang angesetzt werden kann. Basierend darauf lassen sich das Umklappfunktional und die Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen mittels eines Extremalprinzips ableiten [48]. Die Darstellungen in der vorliegenden Arbeit orientieren sich allerdings an dem aus der Plastizitätstheorie üblichen Vorgehen, von der Wahl eines Umklappfunktionals und der zugehörigen assoziativen Umklappregel auszugehen. Die später besprochene numerische Auswertung des hybriden Modells steht aber in engem Zusammenhang mit dem Extremalprinzip.

2.3.2. Eigenschaften des Umklappfunktionals

Im Folgenden werden einige Eigenschaften des konkreten Umklappfunktionals (2.48) diskutiert.

Normalenregel für die remanenten Verzerrungs- und Polarisationsraten

Die remanenten Verzerrungs- und Polarisationsraten können durch Kombination der Zusammenhänge (2.4), (2.5), (2.7) und (2.51) ermittelt werden. Es folgen die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{kl}^r &= \lambda \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \sum_{\alpha=1}^{N^Q} A^{\alpha\xi} \epsilon_{kl}^{S,\alpha} \frac{1}{\eta^\xi} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}(F^\xi) dV \\ \dot{P}_k^r &= \lambda \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \sum_{\alpha=1}^{N^Q} A^{\alpha\xi} P_k^{S,\alpha} \frac{1}{\eta^\xi} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}(F^\xi) dV. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Wenn man nun die in (2.12) eingeführten Triebkraftfunktionen F^ξ als Funktionen der effektiven Felder $\hat{\sigma}$ und \hat{E} ansieht, kann auch Φ als Funktion dieser Größen betrachtet werden. Dann ist es mit einiger Rechnung möglich zu zeigen, dass durch die Vorschrift

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{kl}^r &= \lambda \frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\sigma}_{kl}} \\ \dot{P}_k^r &= \lambda \frac{\partial \Phi}{\partial \hat{E}_k} \end{aligned} \quad (2.57)$$

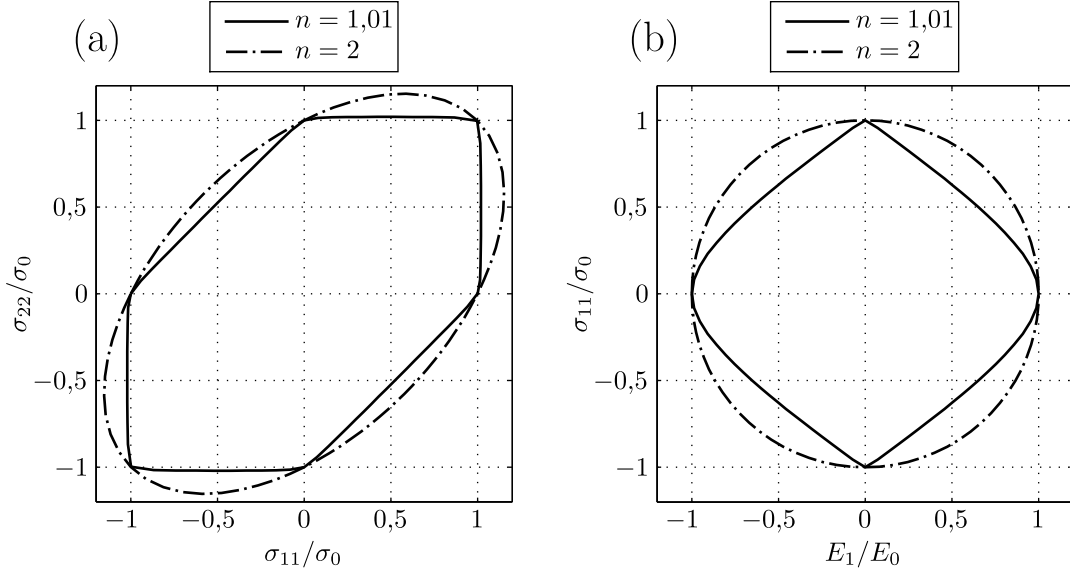


Abbildung 2.2.: Umklappflächen für $n = 1,01$ und $n = 2$: (a) Biaxiale mechanische Belastung; (b) Koaxiale Belastung mit mechanischer Spannung und elektrischem Feld.

die gleichen Ausdrücke wie in (2.56) erhalten werden (bis auf den konstanten, mit λ zusammenziehbaren Vorfaktor $n/(n-1)$). D. h., die remanenten Verzerrungs- und Polarisationsraten sind normal zur Umklappfläche $\Phi = 0$ im $(\hat{\sigma}, \hat{E})$ -Raum.

Form der Umklappfläche im Raum der mechanischen Spannungen und elektrischen Felder

Für die Diskussion der Form der Umklappfläche $\Phi = 0$ wird das konkrete Beispiel einer „tetragonalen“ perowskitischen Keramik benutzt (d. h., das Kristallgitter beruht auf einer tetragonalen perowskitischen Einheitszelle). In diesem Fall gibt es $N^Q = 6$ Domänenvarianten. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass nur 90° -Umklappen stattfindet. Daraus resultieren $N^S = 12$ Umklappsysteme bzw. Umklappprozesse mit identischen Umklappbarrieren η^ξ . Weiterhin ist eine Keramik im getemperten Zustand vorausgesetzt. Dementsprechend wird für alle Domänenvarianten $q^\alpha = q^{\alpha,0} = 1/N^Q = 1/6$ gewählt. Daraus folgt wiederum $\varepsilon_{kl}^r = 0$ und $P_k^r = 0$. Unter Verwendung der in Abschnitt 2.2 vorgeschlagenen Form für die freie Helmholtzenergiedichte kann dann mit (2.11), (2.12) und (2.8) gezeigt werden, dass

$$F^\xi = \sum_{\alpha=1}^{N^Q} A^{\alpha\xi} \left(\sigma_{kl} \varepsilon_{kl}^{S,\alpha} + E_k P_k^{S,\alpha} \right) \quad (2.58)$$

gilt.

In Abb. 2.2 ist die aus einer Kombination von (2.58) mit (2.48) resultierende Umklappfläche für zwei verschiedene Lastfälle gezeigt: (a) für biaxiale mechanische Belastung mit den mechanischen Spannungen σ_{11} und σ_{22} , sowie (b) für koaxiale Belastung mit der einachsigen mechanischen Spannung σ_{11} und dem elektrischen Feld E_1 . Ein rein elektrischer Lastfall ist nicht dargestellt, da für diesen die Umklappfläche im Raum (E_1, E_2, E_3) auf-

grund der Vorzugsrichtungsfreiheit der getemperten Keramik unabhängig vom Umklappexponenten n eine Kugeloberfläche ist. Zur Ermittlung der Umklappflächen kam numerische Integration von (2.48) mit der Trapezregel zum Einsatz. Sowohl die Umklappfläche für biaxiale mechanische Belastung als auch die Umklappfläche für koaxiale elektromechanische Belastung wurde für die Umklappexponenten $n = 1,01$ und $n = 2$ berechnet. Dabei dient der Fall $n = 1,01$ der Untersuchung der Eigenschaften der Umklappfläche im Grenzübergang $n \rightarrow 1$. Da sich die weitere Diskussion auf die Form der Umklappfläche beschränkt, wurden alle Umklappflächen mit der jeweiligen mechanischen Koerzitivspannung σ_0 und der jeweiligen elektrischen Koerzitivfeldstärke E_0 normiert (anders als in Abschnitt 1.1.2 dargestellt, charakterisiert die mechanische Koerzitivspannung hier das erstmalige Einsetzen von Umklappen bei einachsiger mechanischer Belastung ausgehend vom getemperten Zustand; und die elektrische Koerzitivfeldstärke ist der Betrag des elektrischen Feldes bei erstmaligem Einsetzen von Umklappen bei rein elektrischer Belastung ausgehend vom getemperten Zustand).

Zunächst sei der Grenzfall $n \rightarrow 1$ betrachtet. Dazu wird die jeweils maximale Triebkraft der Umklappprozesse $\xi = 1 \dots N^S$ gemäß

$$F^{\xi, \max} = \max_{\Omega, \Theta, \Phi} (F^{\xi}) \quad (2.59)$$

eingeführt. Damit ist leicht aus (2.48) zu sehen, dass Φ größer als null wird, sobald eine der maximalen Triebkräfte $F^{\xi, \max}$ die zugehörige Umklappbarriere η^{ξ} überschreitet. Dieses Umklappkriterium kann als elektromechanische Verallgemeinerung des Tresca-Kriteriums angesehen werden, bei welchem plastisches Fließen einsetzt, sobald die maximale Schubspannung eines Gleitsystems den zugehörigen kritischen Wert erreicht. Im hier betrachteten Fall einer tetragonalen Keramik ist es möglich, die Transformation einer Domänenvariante in eine andere durch 90°-Umklappen als Scherung zu interpretieren. Daher nähert sich die Form der rein mechanischen Umklappfläche im Fall $n \rightarrow 1$ der Form der Tresca-Fließfläche an. Dies ist in Abb. 2.2 (a) für $n = 1,01$ gut zu erkennen. Genauso kann die in Abb. 2.2 (b) für $n = 1,01$ gezeigte Umklappfläche als Näherung an die auf elektromechanische Belastung verallgemeinerte Tresca-Umklappfläche angesehen werden. Dabei ist anzumerken, dass diese, im Gegensatz zu der von Chen und Lynch [22] vorgeschlagenen elektromechanischen Verallgemeinerung der Tresca-Umklappfläche, keine Ecken bei $\sigma_{11} = 0$ aufweist.

Für $n = 2$ stimmt die Form der in Abb. 2.2 (a) für biaxiale mechanische Belastung gezeigten Umklappfläche mit der Form der Mises-Fließfläche überein (siehe Anhang C). Die Umklappfläche für koaxiale elektromechanische Belastung in Abb. 2.2 (b) besitzt die Form eines Kreises.

Wenn Werte für n zwischen 1 und 2 gewählt werden, liegt die resultierende Umklappfläche zwischen den Tresca- und Mises-artigen Umklappflächen. Dies ermöglicht die Anpassung des Modells an experimentelle Beobachtungen: Tendiert ein Material dazu, sich gemäß des Tresca-Kriteriums zu verhalten, sollten Werte von n nahe 1 gewählt werden; folgt das Materialverhalten eher dem Mises-Kriterium, ist der Wert $n = 2$ angemessen. Es muss allerdings erwähnt werden, dass die numerische Lösung des Modells mit der gegenwärtigen Implementierung immer aufwändiger wird, desto weiter sich n dem Wert 1 annähert.

Abhängigkeit der Raten f^ξ von den Triebkraftfunktionen F^ξ

Es erweist sich als aufschlussreich, die Abhängigkeit der Raten f^ξ von den Triebkraftfunktionen F^ξ in Bezug auf die Wahl des Umklappexponenten n zu diskutieren. Im Grenzfall $n \rightarrow 1$ folgt aus (2.51), dass nur diejenigen Umklappprozesse aktiv sind, für welche $F^\xi = \eta^\xi$ gilt (eine Überschreitung von $F^\xi = \eta^\xi$ ist nicht möglich, da stets $\Phi \leq 0$ sein muss). Im Gegensatz dazu sind für $n = 2$ die Raten f^ξ direkt proportional zu den zugehörigen Triebkraftfunktionen F^ξ . Demzufolge begünstigen größere Werte von n die gleichzeitige Aktivität von Umklappprozessen, während Werte von n nahe 1 zu einer Situation führen, in der nur die Umklappprozesse mit den größten Triebkräften aktiv sind.

3. Diskretisierung des hybriden Materialmodells

I. Allg. ist weder eine analytische Auswertung der Integrale über den Kornorientierungsraum noch eine analytische Lösung der Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen möglich. Demzufolge muss eine Diskretisierung durchgeführt werden. Diese beinhaltet zwei Schritte: 1) Zeitdiskretisierung der Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen und 2) Diskretisierung des Kornorientierungsraums, d. h. Diskretisierung des Integrals (2.6). Das numerische Vorgehen zur Lösung der aus den folgenden Ausführungen resultierenden diskretisierten Gleichungen ist in Anhang D geschildert.

3.1. Zeitdiskretisierung mittels Extremalprinzip

Die zeitliche Diskretisierung des hybriden Modells basiert auf einem von Miehe u. a. [97–99] ausführlich diskutierten inkrementellen Extremalprinzip. Mit diesem wird ein Zeitschritt der Länge $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ zwischen der Zeit $t = t_k$ und der Zeit $t = t_{k+1} > t_k$ betrachtet. Im Folgenden werden Größen zum Zeitpunkt $t = t_k$ mit einem Superskript (k) und Größen zum Zeitpunkt $t = t_{k+1}$ mit einem Superskript $(k+1)$ versehen. Es wird von einer Vorgabe des zeitlichen Verlaufs der Verzerrung $\boldsymbol{\varepsilon}$ und der elektrischen Verschiebungsflussdichte \boldsymbol{D} ausgegangen. Während des Zeitschrittes Δt erfolgt eine Inkrementierung dieser Größen um $\Delta \boldsymbol{\varepsilon}$ bzw. $\Delta \boldsymbol{D}$. Dabei gelten die Relationen

$$\begin{aligned}\Delta \varepsilon_{kl} &= \varepsilon_{kl}^{(k+1)} - \varepsilon_{kl}^{(k)} \\ \Delta D_k &= D_k^{(k+1)} - D_k^{(k)}.\end{aligned}\tag{3.1}$$

Die Aufgabe des Extremalprinzips ist es, Gleichungen zur Bestimmung der aus der Änderung der Last resultierenden Inkremente

$$\Delta q^\alpha = q^{\alpha(k+1)} - q^{\alpha(k)}\tag{3.2}$$

der inneren Variablenfunktionen bereitzustellen. Soll eine Größe mit den neuen Lasten $(\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}, \boldsymbol{D}^{(k+1)})$ und mit dem alten inneren Materialzustand $q^{\alpha(k)}$ ausgewertet werden, wird der Superskript (T) verwendet.

Es wird von zeitlich konstanten Umklappraten f^ξ innerhalb des betrachteten Zeitschritts ausgegangen, sodass die „Umklappinkremente“ $\Delta f^\xi = \Delta t f^\xi$ eingeführt werden können. Mit dieser Annahme liefert eine zeitliche Integration von (2.7)

$$\Delta q^\alpha (\Delta f^\xi) = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} \Delta f^\xi.\tag{3.3}$$

Das angesprochene Extremalprinzip ist nun durch die Minimierung eines inkrementellen Potentials $\Delta\Pi$ gegeben. Aus diesem folgen die Umklappinkremente des betrachteten Zeitschritts gemäß

$$\Delta f^\xi = \operatorname{argmin}_{\Delta f^\xi} \left[\Delta\Pi(\Delta f^\xi) = \Psi^{(k+1)} - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\Delta f^\xi) \right]. \quad (3.4)$$

Es muss an dieser Stelle beachtet werden, dass das Auftreten von $q^{\alpha(k+1)}$ in $\Psi^{(k+1)}$ unter Zuhilfenahme von (3.2) und (3.3) durch $q^{\alpha(k+1)} = q^{\alpha(k)} + \Delta q^\alpha(\Delta f^\xi)$ zu ersetzen ist. Die freie Helmholtzenergiedichte $\Psi^{(k)}$ zur Zeit t_k stellt in (3.4) eine Konstante bezüglich der Minimierung dar und wird lediglich aus formalen Gründen mitgeführt.

Ziel der folgenden Betrachtungen ist eine Untersuchung von (3.4) in Bezug auf die in Abschnitt 2.2 vorgeschlagene Form für die freie Helmholtzenergiedichte und das spezielle Dissipationsfunktional (2.52). Auf eine Darstellung des Weges, welcher auf (3.4) führt, wird allerdings der Übersichtlichkeit halber verzichtet und stattdessen auf die bereits erwähnte Literatur [97–99] verwiesen. Die Benutzung von (3.4) lässt sich aber schon allein dadurch rechtfertigen, dass die daraus resultierenden Gleichungen einer (impliziten) Euler-Rückwärts-Diskretisierung der Evolutionsgleichungen aus Abschnitt 2.1.4 entsprechen. Auf diesen Sachverhalt wird noch detailliert eingegangen.

Der Hauptvorteil der Verwendung des inkrementellen Extremalprinzips (3.4) gegenüber einer direkten Diskretisierung und Lösung der Evolutionsgleichungen für die inneren Variablenfunktionen besteht darin, dass ein konvexes Minimierungsproblem vorliegt. Letzteres resultiert aus der Kombination der folgenden Eigenschaften: 1) die freie Helmholtzenergiedichte Ψ ist gemäß (2.47) strikt konvex bzgl. q^α ; 2) das Dissipationsfunktional $\mathring{\Delta}$ ist aufgrund von (2.54) konvex bzgl. Δf^ξ ; 3) es besteht wegen (3.2) und (3.3) ein linearer Zusammenhang zwischen $q^{\alpha(k+1)}$ und Δf^ξ ; 4) die Berandung des zulässigen Gebiets $q^\alpha > 0$ ist konvex. Zur Lösung eines konvexen Minimierungsproblems können eine Reihe von Resultaten und Algorithmen aus der für diese Aufgabenstellungen hochentwickelten Mathematik Verwendung finden (siehe z. B. die Fachbücher [39, 106]).

3.1.1. Umklappbedingung

Zur Erleichterung des Verständnisses der folgenden Überlegungen sollen zunächst einige wesentliche Eigenschaften des Funktionals $\Delta\Pi$ aus Gleichung (3.4) diskutiert und veranschaulicht werden. Hierzu erfolgt eine Betrachtung des Verhaltens von $\Delta\Pi$ bei einer vom Ursprung $\Delta f^\xi = 0$ ausgehenden Bewegung in der festen Richtung $\delta\Delta f^\xi$. Dabei wird

$$\Delta f^\xi = \epsilon \delta\Delta f^\xi \quad (3.5)$$

gesetzt, wobei die skalare Variable ϵ die „Distanz“ vom Ursprung charakterisiert. Damit kann $\Delta\Pi$ für feste $\delta\Delta f^\xi$ als Funktion einer Variablen aufgefasst werden:

$$\Delta\Pi(\epsilon) = \Psi^{(k+1)}(\epsilon) - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\epsilon) = \Psi^{(k+1)}(\epsilon \delta\Delta f^\xi) - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\epsilon \delta\Delta f^\xi). \quad (3.6)$$

Es ist erkennbar, dass sich $\Delta\Pi(\epsilon)$ (neben der unerheblichen Konstanten $-\Psi^{(k)}$) aus zwei Beiträgen zusammensetzt: 1) der freien Helmholtzenergiedichte $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ und 2) dem Dissipationsfunktional $\mathring{\Delta}(\epsilon)$. Wie schon in Abschnitt 2.3.1 angesprochen, ist dabei der Beitrag des Dissipationsfunktionals eine Betragsfunktion. Diese ist konvex und bei $\epsilon = 0$ nicht

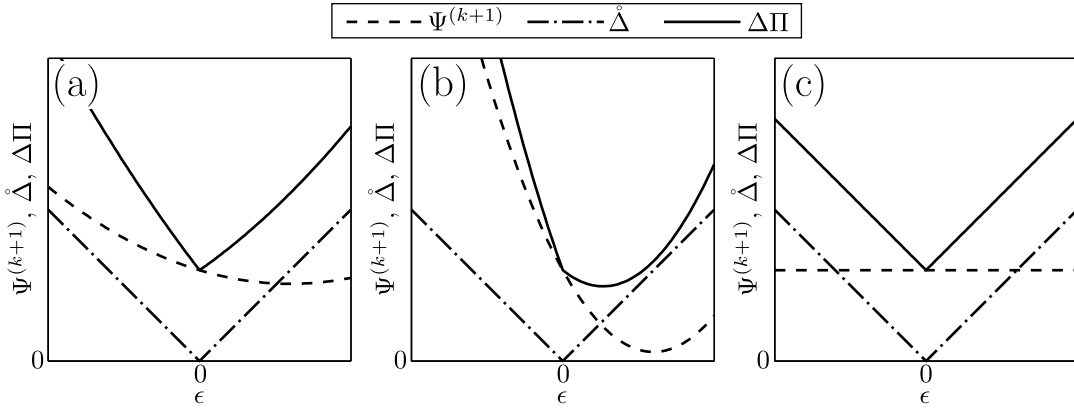


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung von $\Delta\Pi(\epsilon)$: (a) Minimum bei $\epsilon = 0$; (b) Minimum bei $\epsilon \neq 0$; (c) $\delta\Delta f^\xi$ fällt in Nullraum von $A^{\alpha\xi}$. Die Konstante $-\Psi^{(k)}$ ist zu null gesetzt, sodass $\Delta\Pi(\epsilon) = \Psi^{(k+1)}(\epsilon) + \mathring{\Delta}(\epsilon)$.

differenzierbar. Im Gegensatz dazu lässt sich für die konkret gewählte freie Helmholtz-energiedichte (siehe Abschnitt 2.2) leicht zeigen, dass im zulässigen Bereich für $q^{\alpha(k+1)}$ mindestens zweifache Differenzierbarkeit von $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ vorliegt. Ferner ist $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ wegen (2.47) eine strikt konvexe Funktion, falls $\delta\Delta f^\xi$ so gewählt ist, dass sich bei Änderung von ϵ auch die inneren Variablenfunktionen ändern. Letzteres ist der Fall, wenn

$$\delta\Delta q^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} \delta\Delta f^\xi \quad (3.7)$$

nicht identisch verschwindet. Der konkrete Funktionsverlauf von $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ wird neben der Richtung $\delta\Delta f^\xi$ ganz wesentlich durch das vorliegende Lastinkrement $(\Delta\epsilon, \Delta\mathbf{D})$ beeinflusst. Gilt allerdings $\delta\Delta q^\alpha = 0$ (d. h., $\delta\Delta f^\xi$ fällt in den Nullraum von $A^{\alpha\xi}$), ist $\Psi^{(k+1)}$ eine von ϵ unabhängige Konstante.

Mögliche Verläufe der Funktion $\Delta\Pi(\epsilon)$ sind in Abb. 3.1 zusammen mit den Einzelbeiträgen $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ und $\mathring{\Delta}(\epsilon)$ veranschaulicht. Dabei werden drei Fälle unterschieden:

- (a) Der Betrag des Anstiegs von $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ bei $\epsilon = 0$ ist kleiner als der Betrag des Anstiegs der Betragsfunktion. In diesem Fall liegt das Minimum von $\Delta\Pi(\epsilon)$ bei $\epsilon = 0$.
- (b) Der Betrag des Anstiegs von $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ bei $\epsilon = 0$ ist größer als der Betrag des Anstiegs der Betragsfunktion. In diesem Fall liegt das Minimum von $\Delta\Pi(\epsilon)$ nicht bei $\epsilon = 0$.
- (c) $\delta\Delta f^\xi$ fällt in den Nullraum von $A^{\alpha\xi}$. In diesem Fall ist der Beitrag von $\Psi^{(k+1)}$ konstant und das Minimum von $\Delta\Pi(\epsilon)$ liegt bei $\epsilon = 0$.

Aus der Anschauung heraus ist nun eine wesentliche Schlussfolgerung möglich: Der Minimierer von $\Delta\Pi$ aus (3.4) liegt nur dann nicht bei $\Delta f^\xi = 0$, wenn sich die Situation in mindestens einer Richtung $\delta\Delta f^\xi$ wie in Abb. 3.1 (b) gezeigt darstellt. Ob dies der Fall ist, hängt (neben dem inneren Materialzustand $q^{\alpha(k)}$ nach dem vorhergehenden Lastschritt) vom Lastinkrement $(\Delta\epsilon, \Delta\mathbf{D})$ ab. Folglich existiert ein „Umklappkriterium“, welches darüber entscheidet, ob Umklappen auftritt ($\Delta f^\xi \neq 0$) oder nicht ($\Delta f^\xi = 0$). Die konkrete

Form dieses Umklappkriteriums resultiert aus einer in Anhang E durchgeführten Analyse des Verhaltens von $\Delta\Pi$ in der infinitesimalen Umgebung von $\Delta f^\xi = 0$. Es gilt:

$$\begin{aligned}\Phi^{(T)} \leq 0 &\Rightarrow \Delta f^\xi = 0 \\ \Phi^{(T)} > 0 &\Rightarrow \Delta f^\xi \neq 0.\end{aligned}\tag{3.8}$$

D.h., zur Beurteilung, ob Umklappen auftritt oder nicht, kann das Umklappfunktional (2.48) verwendet werden. Nur wenn dieses bei Auswertung mit dem alten Materialzustand $q^{\alpha(k)}$ und den neuen Lasten $(\epsilon^{(k+1)}, \mathbf{D}^{(k+1)})$ positiv ist, kommt es zu Umklappen mit $\Delta f^\xi \neq 0$. Die Form des Umklappkriteriums (3.8) entspricht dem in der Plastizitätstheorie üblichen „Trial Step“ bzw. „elastischen Prädiktor“ (siehe z. B. Simo und Hughes [132]). Damit wird auch die Bedeutung des Superskripts (T) als „Trial-Step“ klar.

3.1.2. Umklappinkremente und Inkremente der inneren Variablenfunktionen

Im Folgenden soll der Fall $\Phi^{(T)} > 0$ näher untersucht werden. Das Minimum liegt dann gemäß (3.8) nicht bei $\Delta f^\xi = 0$. Hierdurch sind ausreichende Differenzierbarkeitseigenschaften von $\Delta\Pi$ vorhanden, sodass eine Diskussion des Problems mit Hilfe der ersten Variation von $\Delta\Pi$ möglich wird. Diese errechnet sich nach einigen Zwischenschritten zu

$$\delta\Delta\Pi = \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left[-F^{\xi(k+1)} + \left| \frac{\eta^\xi \Delta f^\xi}{\mathring{\Delta}(\Delta f^\xi)} \right|^{n-1} \eta^\xi \text{sign}(\Delta f^\xi) \right] \delta\Delta f^\xi dV.\tag{3.9}$$

Eine notwendige Bedingung für einen Minimierer von $\Delta\Pi$ ist das Verschwinden von $\delta\Delta\Pi$ (Stationaritätsbedingung). Mit der Beliebigkeit von $\delta\Delta f^\xi$ ergeben sich daraus die Gleichungen

$$0 = -F^{\xi(k+1)} + \left| \frac{\eta^\xi \Delta f^\xi}{\mathring{\Delta}(\Delta f^\xi)} \right|^{n-1} \eta^\xi \text{sign}(\Delta f^\xi).\tag{3.10}$$

Zur näheren Diskussion der Eigenschaften eines stationären Punktes Δf^ξ , welcher (3.10) erfüllt, wird nun das Verhalten von $\Delta\Pi$ bei vom stationären Punkt ausgehenden Bewegungen in den Richtungen $\delta\Delta f^\xi$ untersucht. D.h., es erfolgt eine Betrachtung der Funktion

$$\Delta\Pi(\epsilon) = \Psi^{(k+1)}(\epsilon) - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\epsilon) = \Psi^{(k+1)}(\Delta f^\xi + \epsilon\delta\Delta f^\xi) - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\Delta f^\xi + \epsilon\delta\Delta f^\xi),\tag{3.11}$$

wobei der konstante Beitrag $\Psi^{(k)}$ wie schon erwähnt ohne Belang ist. Es erweist sich als günstig, die folgenden Fälle zu unterscheiden:

1. $\delta\Delta f^\xi$ fällt nicht in den Nullraum von $A^{\alpha\xi}$. D.h., $\delta\Delta q^\alpha$ aus Gleichung (3.7) verschwindet nicht identisch und damit ändert sich der innere Materialzustand bei Änderung von ϵ .
2. $\delta\Delta f^\xi$ fällt in den Nullraum von $A^{\alpha\xi}$ und $\delta\Delta f^\xi$ ist über einen konstanten Faktor $\beta \neq 0$ mit Δf^ξ verknüpft. D.h., $\delta\Delta f^\xi = \beta\Delta f^\xi$. Folglich fällt auch Δf^ξ in den Nullraum von $A^{\alpha\xi}$.

3. $\delta\Delta f^\xi$ fällt in den Nullraum von $A^{\alpha\xi}$ und $\delta\Delta f^\xi$ ist nicht über einen konstanten Faktor mit Δf^ξ verknüpft.

Im ersten Fall ist $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ wegen (2.47) eine strikt konvexe Funktion. Weiterhin ist der Beitrag von $\mathring{\Delta}(\epsilon)$ aufgrund der Konvexitätseigenschaft (2.54) konvex. Die Summe einer strikt konvexen und einer konvexen Funktion ergibt eine strikt konvexe Funktion und folglich ist $\Delta\Pi(\epsilon)$ strikt konvex. Da der Anstieg von $\Delta\Pi(\epsilon)$ bei $\epsilon = 0$ wegen (3.10) verschwindet, ist der Funktionswert von $\Delta\Pi(\epsilon)$ somit für beliebige $\epsilon \neq 0$ größer als am stationären Punkt Δf^ξ .

Im zweiten Fall ist der Beitrag von $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ eine von ϵ unabhängige Konstante. $\mathring{\Delta}(\epsilon)$ ist eine entlang der ϵ -Achse verschobene Betragsfunktion, wobei das Minimum der Betragsfunktion nicht bei $\epsilon = 0$ liegt. Aus diesem Grund kann Δf^ξ kein stationärer Punkt von $\Delta\Pi$ wie angenommen sein. Entsprechend entfällt der zweite Fall.

Auch im dritten Fall hängt $\Psi^{(k+1)}(\epsilon)$ nicht von ϵ ab. Allerdings folgt aus den Ausführungen in Abschnitt 2.3.1, dass $\mathring{\Delta}(\epsilon)$ für $n > 1$ nicht nur konvex, sondern sogar strikt konvex ist, falls $\delta\Delta f^\xi$ nicht über einen konstanten Faktor mit Δf^ξ verknüpft ist. Hieraus resultiert strikte Konvexität von $\Delta\Pi(\epsilon)$. Mit der gleichen Argumentation wie im ersten Fall folgt dann, dass der Funktionswert von $\Delta\Pi(\epsilon)$ für beliebige $\epsilon \neq 0$ größer als am stationären Punkt Δf^ξ ist.

Aus der Diskussion der drei Fälle ergibt sich, dass jede beliebige Bewegung weg von einem stationären Punkt Δf^ξ mit einer Erhöhung des Wertes von $\Delta\Pi$ verbunden ist. Damit ist ein stationärer Punkt Δf^ξ ein lokaler und globaler Minimierer¹ von $\Delta\Pi$. Außerdem kann nur ein einziger stationärer Punkt existieren. Hieraus folgt, dass die Lösung des Problems (3.4) eindeutig ist. Ferner stellt die Erfüllung von (3.10) nicht nur eine notwendige sondern auch eine hinreichende Bedingung für den gesuchten Minimierer Δf^ξ von $\Delta\Pi$ dar.

Aus einer Umformung von (3.10) resultiert unter Berücksichtigung von $\text{sign}[F^{\xi(k+1)}] = \text{sign}(\Delta f^\xi)$

$$\Delta f^\xi = \frac{\mathring{\Delta}(\Delta f^\xi)}{\eta^\xi} \left| \frac{F^{\xi(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}[F^{\xi(k+1)}]. \quad (3.12)$$

Für die weitere Diskussion wird $\mathring{\Delta}(\Delta f^\xi) = \Delta\lambda > 0$ gesetzt. Damit folgt aus (3.12) das Gleichungssystem

$$\Delta f^\xi = \frac{\Delta\lambda}{\eta^\xi} \left| \frac{F^{\xi(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}[F^{\xi(k+1)}] \quad (3.13a)$$

$$\Delta\lambda = \mathring{\Delta}(\Delta f^\xi). \quad (3.13b)$$

Die Größe $\Delta\lambda$ wird als inkrementeller Umklappmultiplikator bezeichnet. Physikalisch hat dieser die Bedeutung der während des Lastinkrementes dissipierten Energiedichte. Aus Einsetzen von (3.13a) in die rechte Seite von (3.13b) und Umformung resultiert unter

¹Die Existenz eines stationären Punktes ist mit der Diskussion nicht gezeigt. Auf diese kann aber wegen des unendlichen Anwachsens der freien Helmholtzenergiedichte bei Annäherung an die Berandung des zulässigen Bereichs für q^α geschlossen werden.

Berücksichtigung von (2.52) das Gleichungssystem

$$\Delta f^\xi = \frac{\Delta \lambda}{\eta^\xi} \left| \frac{F^{\xi(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign} [F^{\xi(k+1)}], \Delta \lambda > 0 \quad (3.14a)$$

$$0 = \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^{\xi(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV - 1 = \Phi^{(k+1)}. \quad (3.14b)$$

Wie eingangs schon angedeutet, entsprechen die Gleichungen (3.14a) und (3.14b) einer (impliziten) Euler-Rückwärts-Diskretisierung der Gleichungen (2.51) und (2.21).

3.1.3. Sonderfall reversibler Umklappprozesse

An dieser Stelle wird der schon als Unterpunkt in Abschnitt 2.1.4 behandelte Sonderfall des Auftretens reversibler Umklappprozesse in Bezug auf das inkrementelle Minimierungsproblem (3.4) untersucht. Dabei werden die gleichen Bezeichnungen und Vereinbarungen wie in Abschnitt 2.1.4 verwendet.

Für die weitere Diskussion wird formal das reduzierte Potenzial

$$\begin{aligned} \Delta \Pi^{\text{red}}(\Delta f^{\xi, \text{irr}}) &= \min_{\Delta f^{\xi, \text{rev}}} [\Delta \Pi(\Delta f^{\xi, \text{rev}}, \Delta f^{\xi, \text{irr}})] \\ &= \min_{\Delta f^{\xi, \text{rev}}} [\Psi^{(k+1)}] - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\Delta f^{\xi, \text{irr}}) \\ &= \Psi^{\text{red}(k+1)} - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\Delta f^{\xi, \text{irr}}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

durch Teilminimierung des Potenzials $\Delta \Pi$ aus (3.4) eingeführt. Dabei bezeichnet $\Psi^{\text{red}(k+1)}$ die mit dem Minimierer $\Delta f^{\xi, \text{rev}}(\Delta f^{\xi, \text{irr}})$ ausgewertete (und damit nur noch von $\Delta f^{\xi, \text{irr}}$ abhängige) freie Helmholtzenergiedichte. Unter Beachtung der Tatsachen, dass Ψ strikt konvex bzgl. q^α ist und dass gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.1.4 lineare Unabhängigkeit der reversiblen Umklappprozessen zugeordneten Spalten der Konnektivitätsmatrix \underline{A} angenommen wurde, lässt sich Eindeutigkeit des Zusammenhangs $\Delta f^{\xi, \text{rev}}(\Delta f^{\xi, \text{irr}})$ zeigen. Es ist nun noch bzgl. der irreversiblen Umklappinkremente $\Delta f^{\xi, \text{irr}}$ zu minimieren:

$$\Delta f^{\xi, \text{irr}} = \underset{\Delta f^{\xi, \text{irr}}}{\text{argmin}} \left[\Delta \Pi^{\text{red}}(\Delta f^{\xi, \text{irr}}) = \Psi^{\text{red}(k+1)} - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}(\Delta f^{\xi, \text{irr}}) \right]. \quad (3.16)$$

Dieses Problem hat weitgehend identische Eigenschaften wie (3.4) und kann daher formal auf die gleiche Weise behandelt werden. Mit einer ähnlichen Diskussion wie im vorigen Abschnitt lässt sich deshalb auch Eindeutigkeit von $\Delta f^{\xi, \text{irr}}$ zeigen. Allerdings ist eine explizite Berechnung von Ψ^{red} nur in Ausnahmefällen möglich. Aus diesem Grund wird für die praktische Durchführung des Minimierungsvorgangs von (3.4) folgendermaßen vorgegangen: Nach Inkrementierung der Last um $(\Delta \epsilon, \Delta \mathbf{D})$ wird zunächst der Minimierungsprozess (3.15) für $\Delta f^{\xi, \text{irr}} = 0$ durchgeführt. Das hierbei zu lösende Gleichungssystem ist durch

$$0 = -F^{\xi, \text{rev}(\text{T})} \quad (3.17)$$

gegeben. Dieses stellt die Bestimmungsgleichungen für die reversiblen Umklappinkremente $\Delta f^{\xi, \text{rev}(\text{T})}$ bereit, wobei der Superskript (T) im Zusammenhang mit dem Auftreten von reversiblen Umklappprozessen bedeutet, dass die Auswertung mit den Lasten $(\epsilon^{(k+1)},$

$D^{(k+1)})$ und dem inneren Materialzustand

$$q^{\alpha(T)} = q^{\alpha(k)} + \Delta q^{\alpha(T)} = q^{\alpha(k)} + \sum_{\xi=N^{S,irr}+1}^{N^S} A^{\alpha\xi} \Delta f^{\xi,rev(T)} \quad (3.18)$$

erfolgt. Nach Bestimmung von $\Delta f^{\xi,rev(T)}$ wird der Wert des Umklappfunktionals

$$\Phi^{(T)} = \left(\int_V \sum_{\xi=1}^{N^{S,irr}} \left| \frac{F^{\xi,irr(T)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \quad (3.19)$$

berechnet. Die Ungleichungen

$$\begin{aligned} \Phi^{(T)} \leq 0 &\Rightarrow \Delta f^{\xi,irr} = 0 \\ \Phi^{(T)} > 0 &\Rightarrow \Delta f^{\xi,irr} \neq 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

liefern dann eine Aussage darüber, ob der Minimierer von (3.4) bzw. (3.16) bei $\Delta f^{\xi,irr} = 0$ liegt oder nicht. Um dies zu zeigen, kann ähnlich wie in Anhang E vorgegangen werden. Tritt kein Umklappen auf ($\Delta f^{\xi,irr} = 0$), wird $q^{\alpha(k+1)} = q^{\alpha(T)}$ (siehe Gleichung (3.18)) zum neuen inneren Materialzustand und das nächste Lastinkrement kann beginnen. Andernfalls wird in einem weiteren Schritt das Problem (3.4) unter Berücksichtigung aller Umklappprozesse (d. h. reversible und irreversible) gelöst. Die dazu gehörigen Stationaritätsbedingungen sind

$$\begin{aligned} 0 &= -F^{\xi,irr(k+1)} + \left| \frac{\eta^\xi \Delta f^{\xi,irr}}{\dot{\Delta}(\Delta f^{\xi,irr})} \right|^{n-1} \eta^\xi \text{sign}(\Delta f^{\xi,irr}) \quad [\text{vgl. Gl. (3.10)}]. \\ 0 &= -F^{\xi,rev(k+1)} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Mit einem analogen Vorgehen wie in Abschnitt 3.1.2 kann aus (3.21) der Gleichungssatz

$$\Delta f^{\xi,irr} = \frac{\Delta \lambda}{\eta^\xi} \left| \frac{F^{\xi,irr(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}[F^{\xi,irr(k+1)}], \quad \Delta \lambda > 0 \quad (3.22a)$$

$$0 = \left(\int_V \sum_{\xi=1}^{N^{S,irr}} \left| \frac{F^{\xi,irr(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 = \Phi^{(k+1)} \quad (3.22b)$$

$$0 = -F^{\xi,rev(k+1)} \quad (3.22c)$$

abgeleitet werden.

3.1.4. Zusammenfassung der inkrementellen Gleichungen

An dieser Stelle sollen der Übersichtlichkeit halber die bisher gewonnenen Resultate, welche die Bestimmung der Umklappinkremente Δf^ξ und der Inkremente Δq^α der inneren Variablenfunktionen bei einem Lastinkrement $(\Delta \epsilon, \Delta D)$ ausgehend vom inneren Materialzustand $q^{\alpha(k)}$ am Ende des vorangegangenen Lastinkrements erlauben, zusammengefasst

werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die angegebenen Gleichungen in der numerischen Implementierung nicht direkt gelöst werden. Vielmehr erfolgt eine Lösung des zugrunde liegenden Minimierungsproblems auf Basis der zugehörigen Stationaritätsbedingungen (siehe Anhang D).

Falls keine reversiblen Umklappprozesse auftreten, kann die Änderung Δq^α des inneren Materialzustands mittels der Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{Falls } \Phi^{(T)} \leq 0 : & \begin{cases} \Delta f^\xi = 0 \\ \Delta q^\alpha = 0 \end{cases} \\ \text{Falls } \Phi^{(T)} > 0 : & \begin{cases} \Delta f^\xi = \frac{\Delta \lambda}{\eta^\xi} \left| \frac{F^{\xi(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}(F^{\xi(k+1)}), \Delta \lambda > 0 & [\text{s. Gl. (3.14a)}] \\ \Phi^{(k+1)} = 0 & [\text{s. Gl. (3.14b)}] \\ \Delta q^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} \Delta f^\xi & [\text{s. Gl. (3.3)}] \end{cases} \end{aligned} \quad (3.23)$$

bestimmt werden. Sobald Δq^α bekannt ist, wird $q^{\alpha(k+1)} = q^{\alpha(k)} + \Delta q^\alpha$ zum neuen inneren Materialzustand, welcher dann ggf. der Startpunkt für ein weiteres Lastinkrement ist. Die Berechnung der mechanischen Spannungen und elektrischen Felder ($\boldsymbol{\sigma}^{(k+1)}, \mathbf{E}^{(k+1)}$) erfolgt mit (2.10).

Bei Vorhandensein reversibler Umklappprozesse ist ein vorgeschalteter Berechnungsschritt zur Bestimmung der Größen $\Delta f^{\xi, \text{rev}(T)}$ durch Lösung von

$$0 = -F^{\xi, \text{rev}(T)} \quad [\text{s. Gl. (3.17)}] \quad (3.24)$$

notwendig. Im Anschluss berechnen sich die Inkremente Δq^α der inneren Variablenfunktionen mit folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{Falls } \Phi^{(T)} \leq 0 : & \begin{cases} \Delta f^{\xi, \text{irr}} = 0 \\ \Delta f^{\xi, \text{rev}} = \Delta f^{\xi, \text{rev}(T)} \\ \Delta q^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} \Delta f^\xi & [\text{s. Gl. (3.3)}] \end{cases} \\ \text{Falls } \Phi^{(T)} > 0 : & \begin{cases} \Delta f^{\xi, \text{irr}} = \frac{\Delta \lambda}{\eta^\xi} \left| \frac{F^{\xi, \text{irr}(k+1)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign}[F^{\xi, \text{irr}(k+1)}], \Delta \lambda > 0 & [\text{s. Gl. (3.22a)}] \\ \Phi^{(k+1)} = 0 & [\text{s. Gl. (3.22b)}] \\ -F^{\xi, \text{rev}(k+1)} = 0 & [\text{s. Gl. (3.22c)}] \\ \Delta q^\alpha = \sum_{\xi=1}^{N^S} A^{\alpha\xi} \Delta f^\xi & [\text{s. Gl. (3.3)}] \end{cases} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die inkrementellen Gleichungen (3.23)-(3.25) entsprechen den in der Plastizitätstheorie üblichen (impliziten) Euler-Rückwärts-Integrationsverfahren (Simo und Hughes [132], S. 114 ff.) der kontinuierlichen Evolutionsgleichungen (2.22), (2.24) und (2.26), wobei in Letzteren für $\partial \phi / \partial F^\xi$ die konkrete Form (2.50) zu wählen ist. Entsprechend folgen die

kontinuierlichen Gleichungen aus den inkrementellen Gleichungen aus einem Grenzübergang $\Delta t \rightarrow 0$.

3.1.5. Vorgabe mechanischer Spannungen und elektrischer Felder

Bisher wurde stets von vorgegebenen Verzerrungen $\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}$ und elektrischen Verschiebungsflussdichten $\mathbf{D}^{(k+1)}$ ausgegangen. Insbesondere für den Vergleich mit experimentellen Daten ist es aber von Vorteil, direkt die mechanischen Spannungen $\boldsymbol{\sigma}^{(k+1)}$ und elektrischen Felder $\mathbf{E}^{(k+1)}$ vorgeben zu können. Dies lässt sich auf einfache Weise durch folgende Modifikation von (3.4) realisieren:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_{kl}^{(k+1)}, D_k^{(k+1)}, \Delta f^\xi \right) &= \underset{\Delta f^\xi, \varepsilon_{kl}^{(k+1)}, D_k^{(k+1)}}{\operatorname{argmin}} \left[\Delta \Pi^* \left(\varepsilon_{kl}^{(k+1)}, D_k^{(k+1)}, \Delta f^\xi \right) \right. \\ &= \Delta \Pi + \sigma_{kl}^{(k)} \varepsilon_{kl}^{(k)} + E_k^{(k)} D_k^{(k)} - \sigma_{kl}^{(k+1)} \varepsilon_{kl}^{(k+1)} - E_k^{(k+1)} D_k^{(k+1)} \\ &= \Psi^{(k+1)} - \Psi^{(k)} + \overset{\circ}{\Delta} (\Delta f^\xi) \\ &\quad \left. + \sigma_{kl}^{(k)} \varepsilon_{kl}^{(k)} + E_k^{(k)} D_k^{(k)} - \sigma_{kl}^{(k+1)} \varepsilon_{kl}^{(k+1)} - E_k^{(k+1)} D_k^{(k+1)} \right]. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dabei entsteht das Funktional $\Delta \Pi^*$ aus dem Funktional $\Delta \Pi$ in (3.4) durch Anhängen von $\sigma_{kl}^{(k)} \varepsilon_{kl}^{(k)} + E_k^{(k)} D_k^{(k)} - \sigma_{kl}^{(k+1)} \varepsilon_{kl}^{(k+1)} - E_k^{(k+1)} D_k^{(k+1)}$ und Betrachtung von $\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}$ und $\mathbf{D}^{(k+1)}$ als unbekannte Größen. Der Beitrag $\sigma_{kl}^{(k)} \varepsilon_{kl}^{(k)} + E_k^{(k)} D_k^{(k)}$ stellt eine Konstante in Bezug auf die Minimierung dar und wird wie schon $\Psi^{(k)}$ nur aus formalen Gründen mitgeführt. Aus dem Minimierungsproblem (3.26) resultieren ebenfalls die Gleichungssätze (3.23) bzw. (3.25). Zusätzlich liefert die Minimierung von $\Delta \Pi^*$ bzgl. $\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}$ und $\mathbf{D}^{(k+1)}$ die Stationaritätsbedingungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi^{(k+1)}}{\partial \varepsilon_{kl}^{(k+1)}} - \sigma_{kl}^{(k+1)} &= 0 \\ \frac{\partial \Psi^{(k+1)}}{\partial D_k^{(k+1)}} - E_k^{(k+1)} &= 0. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Diese stellen den notwendigen Zusammenhang zwischen den vorgegebenen mechanischen Spannungen/elektrischen Feldern und den unbekannten Verzerrungen/elektrischen Verschiebungsflussdichten her, vgl. Gleichung (2.10).

Es sei angemerkt, dass die Eigenschaften von (3.26) analog zu den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 diskutiert werden können. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das konkret gewählte Ψ nicht nur strikt konvex bzgl. q^α , sondern auch strikt konvex bzgl. $(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D}, q^\alpha)$ ist. Es folgt dann Eindeutigkeit der Lösung $(\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}, \mathbf{D}^{(k+1)}, \Delta f^\xi)$ im Fall $n > 1$.

Für den in dieser Arbeit vorgeschlagenen Ansatz für die freie Helmholtzenergiedichte ist es möglich, die Minimierung über $\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}$ und $\mathbf{D}^{(k+1)}$ in einem ersten, durch

$$H^{(k+1)} = \min_{\varepsilon_{kl}^{(k+1)}, D_k^{(k+1)}} \left(\Psi^{(k+1)} - \sigma_{kl}^{(k+1)} \varepsilon_{kl}^{(k+1)} - E_k^{(k+1)} D_k^{(k+1)} \right) \quad (3.28)$$

gegebenen, Schritt explizit durchzuführen. Dies entspricht einer Legendre-Transformation

der freien Helmholtzenergiedichte (siehe Anhang F) und demzufolge ist $H^{(k+1)}$ die freie Gibbsenergiedichte zur Zeit t_{k+1} . Mit dieser kann (3.26) als

$$\Delta f^\xi = \operatorname{argmin}_{\Delta f^\xi} \left[\Delta \Pi^{**}(\Delta f^\xi) = H^{(k+1)} - H^{(k)} + \overset{\circ}{\Delta}(\Delta f^\xi) \right]. \quad (3.29)$$

geschrieben werden. Dabei wurde $H^{(k)} = \Psi^{(k)} - \sigma_{kl}^{(k)} \varepsilon_{kl}^{(k)} - E_k^{(k)} D_k^{(k)}$ gesetzt. Die Behandlung der Minimierungsaufgabe (3.29) erfolgt völlig analog zu (3.4) und wird deshalb nicht weiter besprochen.

3.2. Diskretisierung des Kornorientierungsraums

3.2.1. Grundlegendes Vorgehen

Die Diskretisierung des Kornorientierungsraumes wird im Folgenden auch kurz als „räumliche Diskretisierung“ bezeichnet. Diese lässt sich auf einfache Weise durch eine Uminterpretation des Integraloperators (2.6) gemäß

$$\int_V () dV \Rightarrow \sum_{g=1}^{N^G} w^g ()^g \quad (3.30)$$

mit

$$\sum_{g=1}^{N^G} w^g = 1 \quad (3.31)$$

erreichen. Dabei sind $g = 1 \dots N^G$ die Integrationspunkte und $w^g > 0$ die zugehörigen Integrationsgewichte. Die Notation $()^g$ zeigt an, dass der von (Ω, Θ, Φ) abhängige Integrand jeweils an der dem Integrationspunkt g zugeordneten Kornorientierung $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$ ausgewertet wird. Diese Bezeichnungsweise wird im Folgenden für alle Größen übernommen: Eine mit Superskript g versehene Größe ist mit der Kornorientierung $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$ auszuwerten. Bei Bedarf (Auftreten von Doppelsumationen, etc.) werden auch die Superskripte h und i anstelle von g verwendet. Unter Verwendung von (3.30) lassen sich die bisherigen Resultate ohne Weiteres auf den räumlich diskretisierten Fall übertragen. So wird beispielsweise das Dissipationsfunktional (2.52) zu

$$\overset{\circ}{\Delta}(f^{\xi,g}) = \left(\sum_{g=1}^{N^G} w^g \sum_{\xi=1}^{N^S} |\eta^\xi f^{\xi,g}|^n \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3.32)$$

und aus dem Umklappfunktional (2.48) ergibt sich

$$\Phi = \sum_{g=1}^{N^G} w^g \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^{\xi,g}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} - 1. \quad (3.33)$$

Aus einer von der Kornorientierung abhängigen Gleichung werden bei diesem Vorgehen N^G Gleichungen (eine für jede Kornorientierung g). Z. B. aus den N^S Stationaritätsbe-

dingungen (3.10) resultieren die $N^S N^G$ Gleichungen

$$0 = w^g \left[-F^{\xi(k+1),g} + \left| \frac{\eta^\xi \Delta f^{\xi,g}}{\Delta(\Delta f^{\xi,g})} \right|^{n-1} \eta^\xi \text{sign}(\Delta f^{\xi,g}) \right]. \quad (3.34)$$

Das Voranstellen der Integrationsgewichte w^g folgt aus einer Bestimmung der Stationaritätsbedingungen des räumlich diskretisierten Funktional in (3.4) durch partielles Ableiten nach den Größen $\Delta f^{\xi,g}$. Ihre Mitführung in den Gleichungen ist prinzipiell nicht erforderlich, erweist sich aber im Hinblick auf eine symmetrische Hesse-Matrix des zu minimierenden Funktional (bzw. nun: der zu minimierenden Funktion) als günstig.

3.2.2. Bestimmung von Integrationspunkten und -gewichten

Die wesentliche Schwierigkeit der räumlichen Diskretisierung ist die Bestimmung geeigneter Integrationsgewichte w^g und Integrationspunkte $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$. Hierbei ist es für eine effiziente Auswertung des hybriden Modells von äußerster Wichtigkeit, die Anzahl der Integrationspunkte N^G auf ein Minimum zu beschränken, ohne dass die Genauigkeit der erzielten Resultate wesentlich davon betroffen ist. Es sind eine Reihe verschiedener Ansätze zur Diskretisierung des Orientierungsraums aus der Literatur bekannt, siehe z. B. [29] und [74] sowie die in diesen Artikeln zitierten Referenzen. In der vorliegenden Arbeit wird von der Möglichkeit der Repräsentation von Rotationen bzw. Kornorientierungen durch Einheits-Quaternionen Gebrauch gemacht. Dieser Ansatz wird im Folgenden beschrieben.

Unter Annahme der in Abschnitt 2.1.1 eingeführten Kardanwinkel-Konvention sowie der üblichen für Quaternionen benutzten Notation (siehe z. B. [74]) kann eine Kornorientierung (Ω, Θ, Φ) folgendermaßen durch eine Einheitsquaternion q ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} q &= [\cos(\Omega/2) + k \sin(\Omega/2)][\cos(\Theta/2) + j \sin(\Theta/2)][\cos(\Phi/2) + i \sin(\Phi/2)] \\ &= q_0 + q_1 i + q_2 j + q_3 k. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos(\Omega/2) \cos(\Theta/2) \cos(\Phi/2) + \sin(\Omega/2) \sin(\Theta/2) \sin(\Phi/2) \\ q_1 &= \cos(\Omega/2) \cos(\Theta/2) \sin(\Phi/2) - \sin(\Omega/2) \sin(\Theta/2) \cos(\Phi/2) \\ q_2 &= \cos(\Omega/2) \sin(\Theta/2) \cos(\Phi/2) + \sin(\Omega/2) \cos(\Theta/2) \sin(\Phi/2) \\ q_3 &= \sin(\Omega/2) \cos(\Theta/2) \cos(\Phi/2) - \cos(\Omega/2) \sin(\Theta/2) \sin(\Phi/2). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Der Zusammenhang zu den in (2.2) angegebenen Koordinaten des Rotationstensors \mathbf{c} wird durch

$$(c_{kl}) = \begin{pmatrix} 1 - 2q_2^2 - 2q_3^2 & 2q_1q_2 - 2q_0q_3 & 2q_1q_3 + 2q_0q_2 \\ 2q_2q_1 + 2q_0q_3 & 1 - 2q_3^2 - 2q_1^2 & 2q_2q_3 - 2q_0q_1 \\ 2q_3q_1 - 2q_0q_2 & 2q_3q_2 + 2q_0q_1 & 1 - 2q_1^2 - 2q_2^2 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

hergestellt [74]. Hieraus lässt sich erkennen, dass die entgegengesetzten Quaternionen q und $-q$ die gleiche Rotation und damit die gleiche Kornorientierung beschreiben.

Die Zusammenhänge (3.36) können als Parametrisierung der durch $q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$ definierten Einheits-3-Sphäre (Oberfläche einer Einheitskugel im vierdimensionalen euklidischen Raum) angesehen werden. Dabei ist die Zuordnung zwischen (q_0, q_1, q_2, q_3) und

(Ω, Θ, Φ) mit Ausnahme von Singularitäten bei $\Theta = -\pi/2$ und $\Theta = \pi/2$ eindeutig, wenn für (Ω, Θ, Φ) Werte aus den Bereichen $0 \leq \Omega < 4\pi$, $-\pi/2 \leq \Theta \leq \pi/2$ und $0 \leq \Phi < 2\pi$ zugelassen sind (siehe Anhang G). Das zu dieser Parametrisierung gehörige infinitesimale Flächenelement ist $1/8 \cos \Theta d\Omega d\Theta d\Phi$; und die Gesamtfläche der Einheits-3-Sphäre beträgt $2\pi^2$. Demzufolge kann die Mittelung einer kornorientierungsabhängigen Funktion $f(\Omega, \Theta, \Phi)$ über die Einheits-3-Sphäre durch

$$\bar{f} = \frac{1}{16\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{4\pi} f \cos \Theta d\Omega d\Theta d\Phi = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} f \cos \Theta d\Omega d\Theta d\Phi \quad (3.38)$$

ausgedrückt werden, wobei \bar{f} den Mittelwert von f bezeichnet. Zum Gewinnen des Ausdrucks zur Rechten des zweiten Gleichheitszeichens in (3.38) wurde benutzt, dass die in dieser Arbeit zu mittelnden Funktionen die Eigenschaft $f(\Omega, \Theta, \Phi) = f(\Omega + 2\pi, \Theta, \Phi)$ aufweisen. Dies resultiert aus der Äquivalenz der durch (Ω, Θ, Φ) und $(\Omega + 2\pi, \Theta, \Phi)$ beschriebenen Kornorientierungen. Aus einem Vergleich von (3.38) mit (2.6) folgt, dass die Mittelung einer Funktion über den Kornorientierungsraum der Mittelung derselben Funktion über die Einheits-3-Sphäre entspricht. Eine offensichtliche Möglichkeit der numerischen Mittelung einer Funktion über die Einheits-Sphäre beliebiger Dimension besteht in der „gleichmäßigen“ Verteilung von $g = 1 \dots N^G$ Integrationspunkten auf der Einheits-Sphäre und Zuweisung der gleichen Integrationsgewichte $w^g = 1/N^G$ zu allen Integrationspunkten. Dabei sollen die Anführungszeichen andeuten, dass eine gleichmäßige Verteilung einer endlichen Anzahl von Punkten auf der Einheits-Sphäre genau wie eine gleichmäßige Verteilung einer endlichen Anzahl an Kornorientierungen einer gewissen Willkür unterliegt. Ein einfacher Ansatz zur Erzeugung einer solchen gleichmäßigen Verteilung besteht darin, eine Anzahl N^G zufällig gewählter Punkte zu verwenden und allen das gleiche Integrationsgewicht $w^g = 1/N^G$ zuzuordnen. Allerdings wird dabei eine große Anzahl an Punkten benötigt, um eine ausreichende Integrationsgenauigkeit zu erzielen. Aus diesem Grund wird hier ein anderes Vorgehen vorgeschlagen. Dieses ist dadurch motiviert, dass eine gleichmäßige Verteilung von Punkten auf der Einheits-2-Sphäre folgendermaßen erzeugt werden kann: 1) Anhängen von N^G zufällig gewählten Punkten an die Kugeloberfläche, 2) Zuweisen von positiven elektrischen Einheitsladungen zu allen Punkten, 3) Anpassung der Position der Ladungen auf der Kugeloberfläche derart, dass die elektrostatische potenzielle Energie minimiert wird. Mit einem analogen Minimierungsproblem erfolgt die Bestimmung gleichmäßig verteilter Einheitsquaternionen q^g bzw. der zugeordneten Punkte $(q_0^g, q_1^g, q_2^g, q_3^g)$ auf der Einheits-3-Sphäre:

$$(q_0^g, q_1^g, q_2^g, q_3^g) = \underset{(q_0^g, q_1^g, q_2^g, q_3^g)}{\operatorname{argmin}} \left\{ P = \sum_{h=1}^{N^G-1} \sum_{i=h+1}^{N^G} \left[(q_0^h - q_0^i)^2 + (q_1^h - q_1^i)^2 + (q_2^h - q_2^i)^2 + (q_3^h - q_3^i)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (3.39)$$

An dieser Stelle wird insofern eine Ausnahme von der vereinbarten Konvention gemacht, als dass die Quaternionen q^g nicht mit $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$ auszuwerten sind, sondern als unabhängige Größen betrachtet werden. Nach Durchführung der Minimierung errechnen sich

die zu q^g gehörigen Kornorientierungen $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$ aus einer Umkehrung von (3.36). Für die Zielfunktion P in (3.39) wird in der Literatur häufig der Begriff „Riesz-2-Energie“ verwendet. Eine ausführliche mathematische Untersuchung der Eigenschaften von Minimierern von P in Bezug auf die numerische Integration auf der Einheits-Sphäre ist in [28] zu finden. Es sei angemerkt, dass Minimierer von P nicht eindeutig sind, da schon eine Starrkörperrotation aller Punkte auf der Einheits-3-Sphäre keinen Einfluss auf den Wert von P hat.

Symmetrien

Bisher erfolgte keine Berücksichtigung der Symmetrien der zu integrierenden Funktion (außer den durch die Definition dieser Funktion auf der Einheits-3-Sphäre implizierten Symmetrien). Dies kann zu einem ineffizienten numerischen Integrationsschema führen. Wenn beispielsweise $N^G = 8$ gewählt wird, ist ein Minimierer von P durch zwei entgegengesetzte Punkte auf jeder Achse eines vierdimensionalen kartesischen Koordinatensystems gegeben. Wie bereits erwähnt, beschreiben entgegengesetzte Quaternionen bzw. entgegengesetzte Punkte auf der Einheits-3-Sphäre die gleiche Kornorientierung. Demzufolge ist auch der Wert der zu integrierenden Funktion identisch für diese Punkte. Hieraus resultiert eine Redundanz von Integrationspunkten und es ist möglich, vier Integrationspunkte ohne Einfluss auf die erreichte Integrationsgenauigkeit zu eliminieren. Zusätzlich können weitere Symmetrien der zu integrierenden Funktion aufgrund der Drehsymmetrien des Kristallgitters des zu modellierenden Materials oberhalb des Curie-Punkts vorhanden sein. Die in Abb. 1.1 (a) abgebildete kubische perowskitische Einheitszelle besitzt z. B. drei vierzählige, vier dreizählige und sechs zweizählige Drehsymmetrieachsen. Zusammen mit der beschriebenen Äquivalenz gegenüberliegender Punkte auf der Einheits-3-Sphäre können in diesem Fall einem Punkt auf der Einheits-3-Sphäre 47 andere Punkte mit dem gleichen Wert der zu integrierenden Funktion zugeordnet werden. Im ungünstigsten Fall können dann 48 Integrationspunkte durch einen Integrationspunkt ersetzt werden, ohne dass sich das Integrationsresultat ändert. Um eine derartige Redundanz von Integrationspunkten zu vermeiden, wird die folgende Methode vorgeschlagen. Zu jedem durch die Quaternion q^g beschriebenen Integrationspunkt erfolgt die Zuordnung von $e = 2 \dots N^E$ „symmetrisch äquivalenten“, durch die Quaternionen $q^{g,e}$ charakterisierten Integrationspunkten. Dabei wird $q^{g,1} = q^g$ gesetzt. Falls keine Symmetrien des Kristallgitters der Hochtemperaturphase vorhanden sind, gilt beispielsweise $N^E = 2$; und im angesprochenen Beispiel einer kubischen perowskitischen Einheitszelle gilt $N^E = 48$. Die symmetrisch äquivalenten Quaternionen $q^{g,e}$ hängen mit q^g durch

$$q^{g,e} = q^g \tilde{q}^e \quad (3.40)$$

zusammen. Hierbei beschreiben die Einheitsquaternionen \tilde{q}^e die Drehsymmetrien. Es sei angemerkt, dass Drehungen, welche das Kristallgitter eines Kornes unverändert lassen, in Bezug auf dem Korn angehängte Drehachsen durchgeführt werden. Deshalb besteht in Gleichung (3.40) die Notwendigkeit, q^g von rechts mit \tilde{q}^e zu multiplizieren. Wegen $q^{g,1} = q^g$ gilt $\tilde{q}^1 = 1$. Für $e = 2$ wird stets $\tilde{q}^2 = -1$ gewählt (d. h., der $q^{g,2}$ entsprechende Punkt auf der Einheits-3-Sphäre liegt $q^{g,1}$ gegenüber). Die Festlegung der weiteren Einheitsquaternionen \tilde{q}^e bei Vorhandensein von Drehsymmetrien des Kristallgitters wird im Folgenden wieder am Beispiel der kubischen perowskitischen Einheitszelle beschrieben.

Dabei wird ausgenutzt, dass die Quaternionen \tilde{q}^e unabhängig von der Kornorientierung sind und entsprechend am Referenzkorn bestimmt werden können. Es sei vorausgesetzt, dass die in Abschnitt 2.1.1 eingeführten, dem Referenzkorn angehängten Einheitsvektoren \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 und \mathbf{e}_3 mit den kristallografischen Richtungen [100], [010] bzw. [001] der kubischen Hochtemperaturphase übereinstimmen. Das Kristallgitter bleibt dann beispielsweise bei einer Drehung des Referenzkorns um \mathbf{e}_1 mit dem Winkel $\pi/2$ unverändert. Dies entspricht der Quaternion $\tilde{q}^3 = 1/\sqrt{2} + i/\sqrt{2}$. Als nächstes erfolgt die Berücksichtigung der Äquivalenz gegenüberliegender Punkte auf der Einheits-3-Sphäre durch Setzen von $\tilde{q}^4 = -\tilde{q}^3$. Anschließend wird eine Rotation um \mathbf{e}_1 mit dem Winkel π betrachtet. Daraus resultieren die Einheitsquaternionen $\tilde{q}^5 = i$ und $\tilde{q}^6 = -\tilde{q}^5$. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis alle Symmetrien abgearbeitet sind. Schließlich erfolgt die Bestimmung der Quaternionen q^g und somit der Integrationspunkte $(\Omega^g, \Theta^g, \Phi^g)$ durch

$$(q_0^g, q_1^g, q_2^g, q_3^g) = \underset{(q_0^g, q_1^g, q_2^g, q_3^g)}{\operatorname{argmin}} \left\{ \hat{P} = \sum_{h=1}^{N^G N^E - 1} \sum_{i=h+1}^{N^G N^E} \left[(\hat{q}_0^h - \hat{q}_0^i)^2 + (\hat{q}_1^h - \hat{q}_1^i)^2 + (\hat{q}_2^h - \hat{q}_2^i)^2 + (\hat{q}_3^h - \hat{q}_3^i)^2 \right]^{-1} \right\}, \quad (3.41)$$

wobei die Beziehung $\hat{q}^{(g-1)N^E+e} = q^{g,e} = q^g \tilde{q}^e$ gilt. Dieses Vorgehen entspricht (3.39); nun aber werden die jedem q^g zugeordneten symmetrisch äquivalenten Punkte explizit in \hat{P} berücksichtigt. Dadurch sind Dopplungen von Integrationspunkten ausgeschlossen.

Bemerkungen

Die zur Berücksichtigung der Symmetrien verwendete Methode ist empirisch. Obwohl intuitiv zu erwarten ist, dass das beschriebene Verfahren geeignete Integrationspunkte bereitstellt, sind gegenwärtig keine mathematischen Ergebnisse bekannt, welche diese Hypothese belegen. Im Gegensatz dazu ist das Vorgehen für den Fall ohne Symmetrien detailliert mathematisch untersucht [28].

Für die praktische Minimierung von \hat{P} in (3.41) wurde ein Gradientenverfahren benutzt. Außer für einige Spezialfälle besteht keine Sicherheit, dass die erhaltenen Punkte $(q_0^g, q_1^g, q_2^g, q_3^g)$ ein globales Minimum von \hat{P} realisieren. Allerdings erfolgte die Initialisierung des Minimierungsvorgangs mit zufällig gewählten Punkten und es wurden mehrere Durchläufe für jede betrachtete Anzahl an Integrationspunkten durchgeführt. In vielen Fällen resultierte dabei nahezu der gleiche minimale Wert für \hat{P} in allen Durchläufen. Die in dieser Arbeit verwendeten Integrationspunkte (siehe Anhang H) wurden aus dem Durchlauf mit dem minimalen Wert für \hat{P} bestimmt.

Eine Verifikation des bzgl. der Dimension der Sphäre allgemein gehaltenen Minimierungsalgorithmus erfolgte durch Vergleich mit bekannten Ergebnissen für die Einheits-2-Sphäre [50].

Beispiel

Um die Leistungsfähigkeit der beschriebenen Methode zur Bestimmung von Integrationspunkten zu demonstrieren, wird die Umklappfläche einer getemperten tetragonalen

perowskitischen Keramik für den Lastfall koaxialer elektromechanischer Belastung betrachtet. Dabei kommen dieselben Annahmen wie in Abschnitt 2.3.2 zur Anwendung (nur 90°-Umklappen und Triebkraftberechnung gemäß (2.58)).

Das Vorgehen zur Berechnung der Umklappfläche ist im Folgenden näher erläutert. Zunächst werden die mechanischen Spannungen $\boldsymbol{\sigma}$ und die elektrischen Felder \boldsymbol{E} durch

$$\begin{aligned}\sigma_{kl} &= \tau \frac{\eta}{\varepsilon^S} \bar{\sigma}_{kl} \\ E_k &= \tau \frac{\eta}{P^S} \bar{E}_k\end{aligned}\tag{3.42}$$

ausgedrückt. Dabei ist η die für alle Umklappprozesse identische Umklappbarriere (d. h., $\eta^\xi = \eta$); die Größen ε^S und P^S sind die spontane Dehnung bzw. die spontane Polarisierung; die Tensoren $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$ und $\bar{\boldsymbol{E}}$ beschreiben die „Richtung“ der Belastung; und τ ist ein positiver Lastparameter, welcher so gewählt werden soll, dass $(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{E})$ ein Punkt auf der Umklappfläche $\Phi = 0$ ist. Für den betrachteten Fall koaxialer elektromechanischer Belastung wird $\bar{\sigma}_{11} = \sin \vartheta$ und $\bar{E}_1 = \cos \vartheta$ gesetzt, wobei ϑ über den Bereich $0 \leq \vartheta < 2\pi$ läuft. Alle weiteren Koordinaten von $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$ und $\bar{\boldsymbol{E}}$ sind null. Durch Kombinieren des Ausdrucks für die Triebkräfte (2.58), des Umklappfunktionals (2.48), der Beziehungen (3.42) sowie der Bedingung $\Phi = 0$ folgt

$$\tau(\vartheta) = \left\{ \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \sum_{\alpha=1}^{N^Q} A^{\alpha\xi} \left[\bar{\sigma}_{11}(\vartheta) \frac{\varepsilon_{11}^{S,\alpha}}{\varepsilon^S} + \bar{E}_1(\vartheta) \frac{P_1^{S,\alpha}}{P^S} \right] \right|^{\frac{n}{n-1}} dV \right\}^{\frac{1-n}{n}}.\tag{3.43}$$

Sobald τ für einen bestimmten Winkel ϑ bestimmt ist, kann der zugehörige Punkt auf der Umklappfläche mit (3.42) berechnet werden. I. Allg. ist eine numerische Auswertung des Integrals in (3.43) erforderlich. Daher stellt die Berechnung der Umklappfläche einen geeigneten Testfall für die numerische Integration dar. Um den Einfluss der Berücksichtigung von Symmetrien und der Anzahl der Integrationspunkte zu untersuchen, wurden vier verschiedene Sätze von Integrationspunkten erzeugt (siehe Anhang H.1-H.4 für die Auflistung der Integrationspunkte):

1. $N^G = 8$ Integrationspunkte ohne Berücksichtigung von Symmetrien,
2. $N^G = 8$ Integrationspunkte unter Berücksichtigung der Symmetrien der kubischen perowskitischen Hochtemperaturphase ($N^E = 48$),
3. $N^G = 27$ Integrationspunkte ohne Berücksichtigung von Symmetrien,
4. $N^G = 27$ Integrationspunkte unter Berücksichtigung der Symmetrien der kubischen perowskitischen Hochtemperaturphase ($N^E = 48$).

Zur Untersuchung des Einflusses der Eigenschaften der zu integrierenden Funktion kommen drei verschiedene Werte des Umklappexponenten zum Einsatz. Diese sind $n = 1,01$, $n = 1,25$ und $n = 2$.

Idealerweise sollte sich der Wert für das Integral in (3.43) für einen bestimmten Wert ϑ nicht ändern, wenn der gesamte Satz an Integrationspunkten einer beliebigen Starrkörperrotation unterworfen wird. Allerdings hängt das Resultat der Integration aufgrund

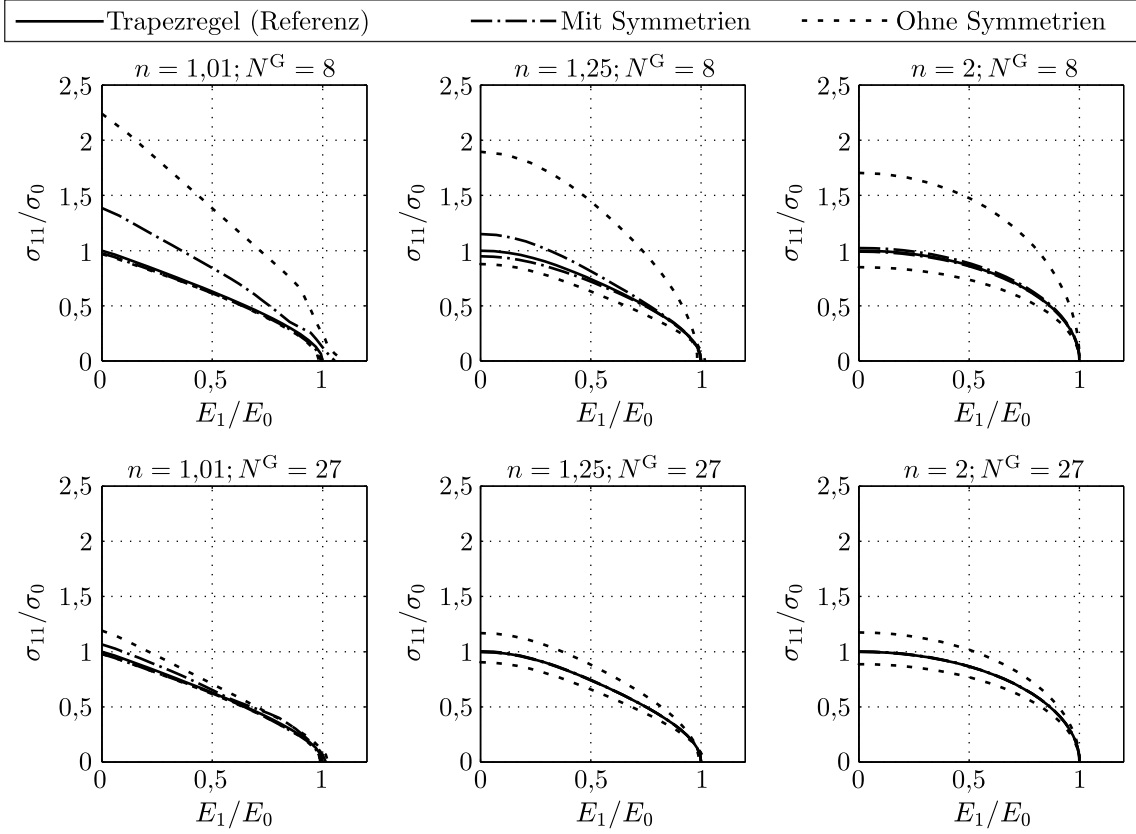


Abbildung 3.2.: Umklappflächen aus der numerischen Integration mit verschiedenen Sätzen von Integrationspunkten für verschieden Werte des Umklappexponenten n .

des numerischen Fehlers praktisch immer von der Orientierung der Integrationspunkte relativ zur Lastrichtung ab (abgesehen von einigen Sonderfällen). Eine Minimalanforderung für einen geeigneten Satz an Integrationspunkten ist deshalb, dass diese Orientierungsabhängigkeit gering ist. Um diesen Aspekt in der Diskussion berücksichtigen zu können, wurde jeder Satz von Integrationspunkten 1000 zufällig gewählten Starrkörperrotationen unterworfen und die Umklappflächen mit jedem dieser rotierten Sätze von Integrationspunkten berechnet. Das Ergebnis der Rechnungen besteht in einer „inneren“ und „äußeren“ Begrenzung der Umklappfläche für jede Kombination des Umklappexponenten n mit den Integrationspunktsätzen 1.-4. Diese Begrenzungen sind die engsten Grenzen mit der Eigenschaft, dass alle mit den rotierten Integrationspunktsätzen ermittelten Umklappflächen dazwischen liegen. Bei exakter numerischer Integration würden innere und äußere Grenze zusammenfallen.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 3.2 zusammengestellt. Als Referenz dienen Umklappflächen, welche durch numerische Integration mit der Trapezregel mit $40 \times 20 \times 40$ gleichmäßig im (Ω, Θ, Φ) -Raum verteilten Integrationspunkten ermittelt wurden. Für jede Kombination eines Integrationspunktsatzes mit einem Umklappexponenten (außer der Referenz) sind die innere und äußere Begrenzung dargestellt. Weiterhin sind alle Resultate mit der mechanischen Koerzitivspannung σ_0 und der elektrischen Koerzitivfeldstärke E_0 der jeweiligen Referenz-Umklappfläche normiert. In Abb. 3.2 ist nur der Bereich $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ berücksichtigt, da alle anderen Teile der Umklappflächen aus

Symmetriebeziehungen folgen. Es ist leicht in den Plots zu erkennen, dass die Berücksichtigung der Kristallsymmetrien zu einer erheblichen Verringerung des Integrationsfehlers führt. Für die Integrationspunktsätze mit Berücksichtigung von Symmetrien sinkt die Güte der numerischen Integration mit abnehmendem Umklappexponenten. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies darauf zurückzuführen, dass sich der Integrand in (3.43) bei Annäherung an $n = 1$ aufgrund des immer größer werdenden Wertes des Exponenten $n/(n - 1)$ zunehmend ungünstig bzgl. numerischer Integrierbarkeit verhält. Erwartungsgemäß führt die Erhöhung der Anzahl an Integrationspunkten von $N^G = 8$ auf $N^G = 27$ zu einer Reduktion des numerischen Integrationsfehlers. Speziell für die Fälle $n = 1,25$ und $n = 2$ kann bei Verwendung von $N^G = 27$ Integrationspunkten mit Berücksichtigung der Symmetrien kaum ein Unterschied zwischen innerer Grenze, äußerer Grenze und Referenz-Umklappfläche festgestellt werden. Für $n = 1,01$ ist der Integrationsfehler zwar größer, aber für typische Ingenieursanwendungen immer noch akzeptabel. Allgemein kann der Trend festgestellt werden, dass der Integrationsfehler bei elektrisch dominierten Lastfällen geringer als bei mechanisch dominierten ist. Eine detaillierte Diskussion dieses Faktors wird hier nicht gegeben. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass der Integrand in (3.43) bei rein elektrischer Belastung für $n = 2$ unabhängig von der Kornorientierung ist. Demzufolge liefern in diesem Fall alle Integrationspunktsätze den exakten Wert des Integrals in (3.43).

4. Modellierung von Barium-Titanat-Keramiken

Historisch gesehen ist Barium-Titanat (chemische Formel BaTiO_3) das erste in Sensorik- und Aktuatorik-Anwendungen eingesetzte piezoelektrische keramische Material [67]. Allerdings wurde es (abgesehen von einer Verwendung als Bestandteil bleifreier Piezokeramiken [26, 131]) aufgrund seines vergleichsweise niedrigen Curie-Punkts ($T_C \approx 120^\circ\text{C}$) und seiner geringen piezoelektrischen Koppelkoeffizienten weitgehend durch PZT verdrängt [49]. Nichtsdestotrotz soll in diesem Kapitel die Anwendung des hybriden Modells für Barium-Titanat-Keramiken diskutiert werden. Bedingt durch die im Vergleich zu morphotropen PZT-Keramiken relativ einfache und gut verstandene Mikrostruktur von Barium-Titanat können auf diese Weise die grundsätzlichen Eigenschaften des hybriden Modells gezeigt werden. Da allerdings in der Literatur nur wenige geeignete experimentelle Daten gefunden werden konnten, ist kein umfassender Vergleich berechneter Materialantworten mit Experimenten möglich.

Bei Temperaturen oberhalb des Curie-Punkts ist die Einheitszelle von Barium-Titanat von dem in Abb. 1.1 (a) dargestellten kubischen Perowskit-Typ. Dabei kann das A-Ion mit Ba^{2+} , das B-Ion mit Ti^{4+} und das X-Ion mit O^{2-} identifiziert werden. Bei der im Folgenden betrachteten Raumtemperatur liegt dagegen die in Abb. 1.1 (b) gezeigte tetragonale perowskitische Einheitszelle vor. Hieraus resultieren $N^Q = 6$ Domänenvarianten. An Domänenwänden ändert der spontane Polarisationsvektor seine Richtung um 90° oder 180° .

4.1. Identifikation von Parametern

Ein typischer Datensatz von Parametern des hybriden Modells für Barium-Titanat ist in Tab. 4.1 zusammengestellt. Dieser wurde mit dem Ziel ermittelt, die von Sonia u. a. [133] veröffentlichten bipolaren Hysteresen und Schmetterlingskurven reproduzieren zu können. Allerdings war es nicht möglich, alle Parameter des hybriden Modells aus den von Sonia u. a. [133] bereitgestellten Daten zu ermitteln. Aus diesem Grund wurden auch Messergebnisse anderer Autoren hinzugezogen. Im Folgenden wird das Vorgehen zur Bestimmung der Parameter sowie die Bedeutung noch nicht eingeführter Parameter näher beschrieben.

4.1.1. Volumenanteile der Domänenvarianten zur Zeit $t = t_0$

Aufgrund der Gleichberechtigung aller tetragonalen Varianten im getemperten Zustand zur Zeit $t = t_0$ wird $q^{\alpha,0} = 1/N^Q = 1/6$ gesetzt.

Tabelle 4.1.: Für Barium-Titanat typische Parameter des hybriden Modells.

| Parameter | Wert | Einheit |
|-----------------|----------------------|--------------------|
| $q^{\alpha,0}$ | 1/6 | — |
| ε^S | 0,68 % | — |
| P^S | 0,26 | C/m ² |
| P_0 | 0,216 | C/m ² |
| Y | 115 | GPa |
| ν | 0,32 | — |
| d_{33} | 482 | pm/V |
| d_{31} | −198 | pm/V |
| κ | $3,01 \cdot 10^{-8}$ | F/m |
| n | 1,25 | — |
| η^{180} | 0,075 | mJ/mm ³ |
| η^{90} | 0,15 | mJ/mm ³ |
| C^q | 0,45 | mJ/mm ³ |
| γ | 0,6 | — |
| μ | $5 \cdot 10^{-6}$ | mJ/mm ³ |

4.1.2. Spontane Polarisationsvektoren und spontane Verzerrungstensoren

Die Richtung des spontanen Polarisationsvektors der Domänenvariante α im Referenzkorn wird mit dem Einheitsvektor $\mathbf{n}^{\text{ref},\alpha}$ charakterisiert. Unter der Voraussetzung dass die in Abschnitt 2.1.1 eingeführten, dem Referenzkorn angehängten Einheitsvektoren \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 und \mathbf{e}_3 mit den kristallografischen Richtungen [100], [010] bzw. [001] der kubischen Hochtemperaturphase übereinstimmen, kann $\mathbf{n}^{\text{ref},1} = \mathbf{e}_1$, $\mathbf{n}^{\text{ref},2} = \mathbf{e}_2$, $\mathbf{n}^{\text{ref},3} = \mathbf{e}_3$, $\mathbf{n}^{\text{ref},4} = -\mathbf{e}_1$, $\mathbf{n}^{\text{ref},5} = -\mathbf{e}_2$, $\mathbf{n}^{\text{ref},6} = -\mathbf{e}_3$ gewählt werden. Mit der spontanen Polarisation P^S folgt für die spontanen Polarisationsvektoren im Referenzkorn

$$P_k^{\text{S,ref},\alpha} = P^S n_k^{\text{ref},\alpha}. \quad (4.1)$$

Der in Tab. 4.1 angegebene Einkristall-Wert $P^S = 0,26 \text{ C/m}^2$ ist einer Arbeit von Merz [94] entnommen.

Die spontanen Verzerrungstensoren $\varepsilon^{\text{S,ref},\alpha}$ der Domänenvarianten im Referenzkorn ergeben sich aus einem Vergleich der jeweiligen tetragonalen Einheitszelle mit einer fiktiven kubischen Einheitszelle gleichen Volumens und gleicher Orientierung [65]. Hierzu sei die Kantenlänge a_0 der fiktiven kubischen Einheitszelle eingeführt, welche sich aus den Gitterparametern c und a der tetragonalen Einheitszelle mit $a_0 = \sqrt[3]{ca^2}$ bestimmt. Damit folgt für die spontanen Verzerrungstensoren der Domänenvarianten im Referenzkorn der Ausdruck

$$\varepsilon_{kl}^{\text{S,ref},\alpha} = \frac{3}{2} \varepsilon^S \left(n_k^{\text{ref},\alpha} n_l^{\text{ref},\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right), \quad (4.2)$$

wobei die spontane Dehnung durch

$$\varepsilon^S = \frac{c - a_0}{a_0} \quad (4.3)$$

gegeben ist. Mit den von Sonia u. a. [133] angegebenen Gitterparametern $c = 4,0225 \text{ \AA}$ und $a = 3,9817 \text{ \AA}$ resultiert $\varepsilon^S = 0,68 \%$. Ein ähnlicher Wert kann mit den in [75] veröffentlichten Gitterparametern (für Raumtemperatur) errechnet werden.

4.1.3. Elastizitätsmodul Y und Querkontraktionszahl ν

Entsprechend Gleichung (2.37a) wird angenommen, dass der elastische Nachgiebigkeitstensor \mathbf{S}^E isotrop und unabhängig vom remanenten Verzerrungs- und Polarisationszustand ist. Experimentelle Daten belegen, dass dies nur näherungsweise der Fall ist [11]. Allerdings ist die festgestellte Anisotropie selbst in einem gut gepolten Zustand relativ klein. Deshalb werden der Elastizitätsmodul Y und der Schubmodul G unter Verwendung der üblichen Matrixnotation aus den Beziehungen

$$Y = \left(\frac{2S_{11}^E + S_{33}^E}{3} \right)^{-1} \quad (4.4a)$$

$$G = \left(\frac{2S_{44}^E + S_{66}^E}{3} \right)^{-1} \quad (4.4b)$$

ermittelt. Die Querkontraktionszahl folgt dann aus $\nu = Y/(2G) - 1$. Mit den von Bechmann [11] angegebenen Werten $S_{11}^E = 8,55 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $S_{33}^E = 8,93 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $S_{44}^E = 23,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ und $S_{66}^E = 22,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ resultieren $Y = 115 \text{ GPa}$ und $\nu = 0,32$.

4.1.4. Piezoelektrische Konstanten d_{33} , d_{31} und Sättigungspolarisation P_0

In Gleichung (2.37b) wurden d_{33} und d_{31} als die zum theoretischen Maximum P_0 der remanenten Polarisation gehörigen piezoelektrischen Konstanten eingeführt. Für tetragonale Keramiken gilt $P_0 \approx 0,83P^S$ [4, 83]. Unter Verwendung der spontanen Polarisation $P^S = 0,26 \text{ C/m}^2$ folgt daraus $P_0 \approx 0,216 \text{ C/m}^2$. Für Barium-Titanat-Keramiken kann P_0 aufgrund starker Korninteraktionen experimentell bei Weitem nicht erreicht werden [67]. Daher liefern experimentelle Daten die piezoelektrischen Konstanten d_{33}^{exp} und d_{31}^{exp} für einen bestimmten remanenten Polarisationswert $P_0^{\text{exp}} < P_0$. Basierend auf diesen Messdaten werden deshalb d_{33} und d_{31} aus den Beziehungen

$$d_{33} = \frac{P_0}{P_0^{\text{exp}}} d_{33}^{\text{exp}} \quad (4.5a)$$

$$d_{31} = \frac{P_0}{P_0^{\text{exp}}} d_{31}^{\text{exp}} \quad (4.5b)$$

ausgerechnet.

Die Aufgabe besteht nun in der Bestimmung der Werte d_{33}^{exp} , d_{31}^{exp} sowie P_0^{exp} aus experimentellen Daten. Zu diesem Zweck werden von Sonia u. a. [133] und Bechmann [11] ermittelte Daten herangezogen. Aus der in der erstgenannten Arbeit bereitgestellten Schmetterlingskurve eines bipolaren Experiments kann $d_{33}^{\text{exp}} \approx 335 \text{ pm/V}$ aus dem Anstieg des Entlastungsbereichs in der Nähe des maximalen elektrischen Feldes $E^{\text{max}} \approx 2,5 \text{ kV/mm}$ ermittelt werden. Da der zugehörige Zusammenhang zwischen elektrischem Feld E_1 und elektrischer Verschiebung D_1 in der genannten Veröffentlichung nicht dargestellt ist, muss

P_0^{exp} abgeschätzt werden. Dies wird durch Extrapolation der von Sonia u. a. [133] bei einem bipolaren Experiment mit geringerer maximaler elektrischer Feldstärke gemessenen E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysterese) realisiert. Es resultiert $P_0^{\text{exp}} \approx 0,15 \text{ C/m}^2$. Mit den erwähnten Werten errechnet man $d_{33} = 482 \text{ pm/V}$ aus (4.5a). Die von Sonia u. a. [133] präsentierten Ergebnisse erlauben keine direkte Bestimmung von d_{31} . Daher wird diese Konstante auf Basis des von Bechmann [11] gefundenen Verhältnisses $d_{31}^{\text{exp}}/d_{33}^{\text{exp}} = -0,41$ bestimmt. Hieraus folgt $d_{31} = -198 \text{ pm/V}$.

Die piezoelektrischen Konstanten d_{33} und d_{31} spiegeln die Summe aller Beiträge zum makroskopischen piezoelektrischen Effekt wider. Unter Berücksichtigung typischer piezoelektrischer Konstanten von aus einer einzigen Domäne bestehenden Einkristallen ($d_{33}^{\text{sc}} = 85,6 \text{ pm/V}$, $d_{31}^{\text{sc}} = -34,5 \text{ pm/V}$, $d_{15}^{\text{sc}} = 392 \text{ pm/V}$ nach [13]) ist anzunehmen, dass die beobachtete makroskopische piezoelektrische Materialantwort nicht allein durch die piezoelektrischen Eigenschaften des Kristallgitters erklärt werden kann. Demzufolge gibt es aller Wahrscheinlichkeit nach weitere Beiträge zum makroskopischen piezoelektrischen Effekt. Eine Möglichkeit für einen solchen Zusatzbeitrag sind reversible Domänenwandbewegungen [151, 152].

4.1.5. Permittivität κ

Die Permittivität κ ist bekanntermaßen stark abhängig von den Herstellungsbedingungen einer Probe [67]. Weiterhin spielt auch die Messfrequenz eine erhebliche Rolle. Weiter unten soll gezeigt werden, dass das hybride Modell die von Sonia u. a. [133] veröffentlichten Daten für bipolare Experimente reproduzieren kann. Aus diesem Grund wurde κ aus der von diesen Autoren bereitgestellten bipolaren Polarisationshysterese mit einem maximalen elektrischen Feld von $\approx 1,2 \text{ kV/mm}$ bestimmt. Aus der Auswertung des Anstiegs des Entladungszweigs der Polarisationshysterese am Maximum des elektrischen Feldes resultiert ein Wert von $\kappa \approx 3400\kappa_0$, wobei $\kappa_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ die Permittivität des Vakuums ist.

4.1.6. Umklappexponent n

Wie in Abschnitt 2.3.2 gezeigt, beeinflusst der Umklappexponent die Form der Umklappfläche. Im Fall $n \rightarrow 1$ resultiert dabei eine Tresca-artige Umklappfläche mit Ecken. Experimentelle Daten für PZT- und Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat(PLZT)-Keramiken deuten darauf hin, dass diese Ecken tatsächlich vorhanden sind. So zeigen Chen und Lynch [22], dass die mechanische Umklappfläche gepolter und ungepolter Keramiken Ecken ähnlich der Tresca-Umklappfläche aufweist. Zudem ist die Form der von Zhou u. a. [158] für proportionale koaxiale Belastung experimentell ermittelten Umklappfläche für PIC151 nahezu identisch mit der in Abb. 2.2 (b) für $n = 1,01$ dargestellten Umklappfläche. Im Folgenden wird angenommen, dass sich Barium-Titanat vergleichbar verhält. Allerdings ist das hybride Modell, wie schon erwähnt, mit der gegenwärtigen numerischen Implementierung zunehmend schwierig auszuwerten, wenn sich der Umklappexponent dem Wert $n = 1$ annähert. Daher wird $n = 1,25$ gesetzt. Diese Wahl stellt einen Kompromiss zwischen einer numerisch effizienten Lösung und der Forderung, dass n nahe an 1 sein soll, dar.

Tabelle 4.2.: Umklappprozesse mit beteiligten Domänenvarianten (Nummerierung entsprechend Abschnitt 4.1.2) und Umklapptyp. Die zweite Tabellenspalte („erste Domänenvariante“) gibt die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{\alpha\xi}$ an, in der in der Matrixspalte ξ (aus der ersten Tabellenspalte abzulesen) der Wert -1 auftritt. Analog gibt die dritte Tabellenspalte („zweite Domänenvariante“) die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{\alpha\xi}$ an, in der in der entsprechenden Matrixspalte ξ der Wert 1 auftritt. Alle anderen Einträge der Konnektivitätsmatrix sind 0 .

| ξ | erste Domänenvariante | zweite Domänenvariante | Umklapptyp |
|-------|-----------------------|------------------------|-------------|
| 1 | 1 | 2 | 90° |
| 2 | 1 | 3 | 90° |
| 3 | 1 | 5 | 90° |
| 4 | 1 | 6 | 90° |
| 5 | 2 | 3 | 90° |
| 6 | 2 | 4 | 90° |
| 7 | 2 | 6 | 90° |
| 8 | 3 | 4 | 90° |
| 9 | 3 | 5 | 90° |
| 10 | 4 | 5 | 90° |
| 11 | 4 | 6 | 90° |
| 12 | 5 | 6 | 90° |
| 13 | 1 | 4 | 180° |
| 14 | 2 | 5 | 180° |
| 15 | 3 | 6 | 180° |

4.1.7. Umklappprozesse und Umklappbarrieren η^ξ

Für tetragonale Keramiken wie Barium-Titanat sind zwölf 90° - sowie drei 180° -Umklappprozesse möglich (siehe Tab. 4.2). Die zugehörigen Umklappbarrieren werden mit η^{90} bzw. η^{180} bezeichnet.

Für den Fall $n \rightarrow 1$ erscheint es prinzipiell möglich, geeignete Werte für die Umklappbarrieren aus Einkristall-Experimenten abzuleiten. Im Speziellen bieten sich hierfür bipolare Experimente mit überlagerter mechanischer Vorspannung an. Derartige Experimente wurden für Barium-Titanat von Burcu u. a. [15] sowie Shieh u. a. [129] durchgeführt. Obwohl die Ergebnisse beider Arbeiten qualitativ ähnlich sind, bestehen doch starke quantitative Unterschiede. Während Burcu u. a. [15] eine Koerzitivfeldstärke von ca. $\approx 0,045$ kV/mm ermitteln, messen Shieh u. a. [129] eine Koerzitivfeldstärke von $\approx 0,35$ kV/mm. Im Gegensatz dazu ist die für das Erreichen der maximalen Dehnungsamplitude während eines bipolaren Lastzyklus notwendige mechanische Druckvorspannung in beiden Veröffentlichungen quantitativ ähnlich. Möglicherweise können diese Diskrepanzen durch den Einfluss bestimmter Domänenkonfigurationen auf die nichtlineare Materialantwort erklärt werden. So vermuten z. B. Potnis und Huber [116], dass das irreversible Umklappverhalten stark von der genauen Domänenanordnung abhängt. Unter Berücksichtigung der genannten Fakten kann der Anspruch, die Umklappbarrieren aus Einkristall-Experimenten zu bestimmen, nicht aufrecht erhalten werden. Folglich sind η^{90} und η^{180} als Anpassungsparameter zu betrachten, welche in einer gewissen Weise das „mittlere“ Umklappverhalten

beschreiben. Eine direkte Bestimmung aus Einkristall-Daten ist aber zumindest auf Basis der gegenwärtig verfügbaren experimentellen Daten nicht ohne Weiteres möglich.

Eine gute Beschreibung der experimentellen Daten von Sonia u. a. [133] liefert die Wahl $\eta^{180} = 0,075 \text{ mJ/mm}^3$ und $\eta^{90} = 0,15 \text{ mJ/mm}^3$. Es ist zu bemerken, dass in früheren Modellierungsversuchen mit mikromechanischen Modellen akzeptable Resultate erhalten wurden, wenn 180° -Umkappen durch die Wahl eines ausreichend großen Wertes für η^{180} verhindert wurde [21, 64, 104]. Dies stellt einen Widerspruch zu den hier verwendeten Werten dar. Hierfür existiert bisher keine eindeutige Erklärung. Es sei lediglich angemerkt, dass die experimentellen Ergebnisse von Sonia u. a. [133] auch basierend auf der Wahl $\eta^{180} = \infty$ mit akzeptabler Genauigkeit reproduziert werden können. Der Hauptunterschied zur obigen Wahl für die Umklappbarrieren besteht dabei in einer schmalen Hysterese der Schmetterlingskurve.

4.1.8. Integrand ψ^q

Für den Integranden ψ^q wird die einfache, positiv definite quadratische Form

$$\psi^q = \frac{C^q}{2} \sum_{\alpha=1}^{N^q} (q^\alpha - q^{\alpha,0})^2 \quad (4.6)$$

angenommen. Dabei ist $C^q > 0$ ein Verfestigungsparameter. Die Wahl von (4.6) erfolgte intuitiv basierend auf der Vorstellung, dass der getemperte Ausgangszustand des Materials energetisch bevorzugt ist. Der Verfestigungsparameter C^q wurde so angepasst, dass der Anstieg der Polarisationshysterese in der Nähe des Nulldurchgangs der elektrischen Verschiebungsflussdichte gut abgebildet wird. Hieraus resultiert $C^q = 0,45 \text{ mJ/mm}^3$.

4.1.9. Korninteraktionsparameter γ

Mithilfe des Korninteraktionsparameters wird der Einfluss des aus Korninteraktionen resultierenden Energiebeitrags Ψ^{mikro} kontrolliert. Dabei entspricht $\gamma = 0$ der vollständigen Abwesenheit von Korninteraktionen und somit Abwesenheit des zugehörigen Energiebeitrags. Mit ansteigendem Wert von γ in Richtung $\gamma = 1$ gewinnen Korninteraktionen zunehmend an Bedeutung.

Die Untersuchungen von Neumeister und Balke [103, 104] zeigen, dass Korninteraktionen einen besonders starken Einfluss auf die bei bipolarer Änderung des elektrischen Feldes erreichte Dehnungsamplitude haben. Daher wird γ so gewählt, dass die für diesen Fall im Experiment von Sonia u. a. [133] beobachtete Dehnungsamplitude gut vom Modell wiedergegeben wird. Es resultiert ein Wert von $\gamma = 0,6$. Dieser steht im Einklang mit der in Abschnitt 2.2.1 geführten Diskussion hinsichtlich des für γ zu erwartenden Wertes.

4.1.10. Barriere-Parameter μ

Für den Barriere-Parameter wird ein Wert von $\mu = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mJ/mm}^3$ benutzt. Durch Testrechnungen mit größeren Werten für μ wurde verifiziert, dass dieser Wert ausreichend klein im Sinne einer Unabhängigkeit der Ergebnisse von der konkreten Wahl von μ ist.

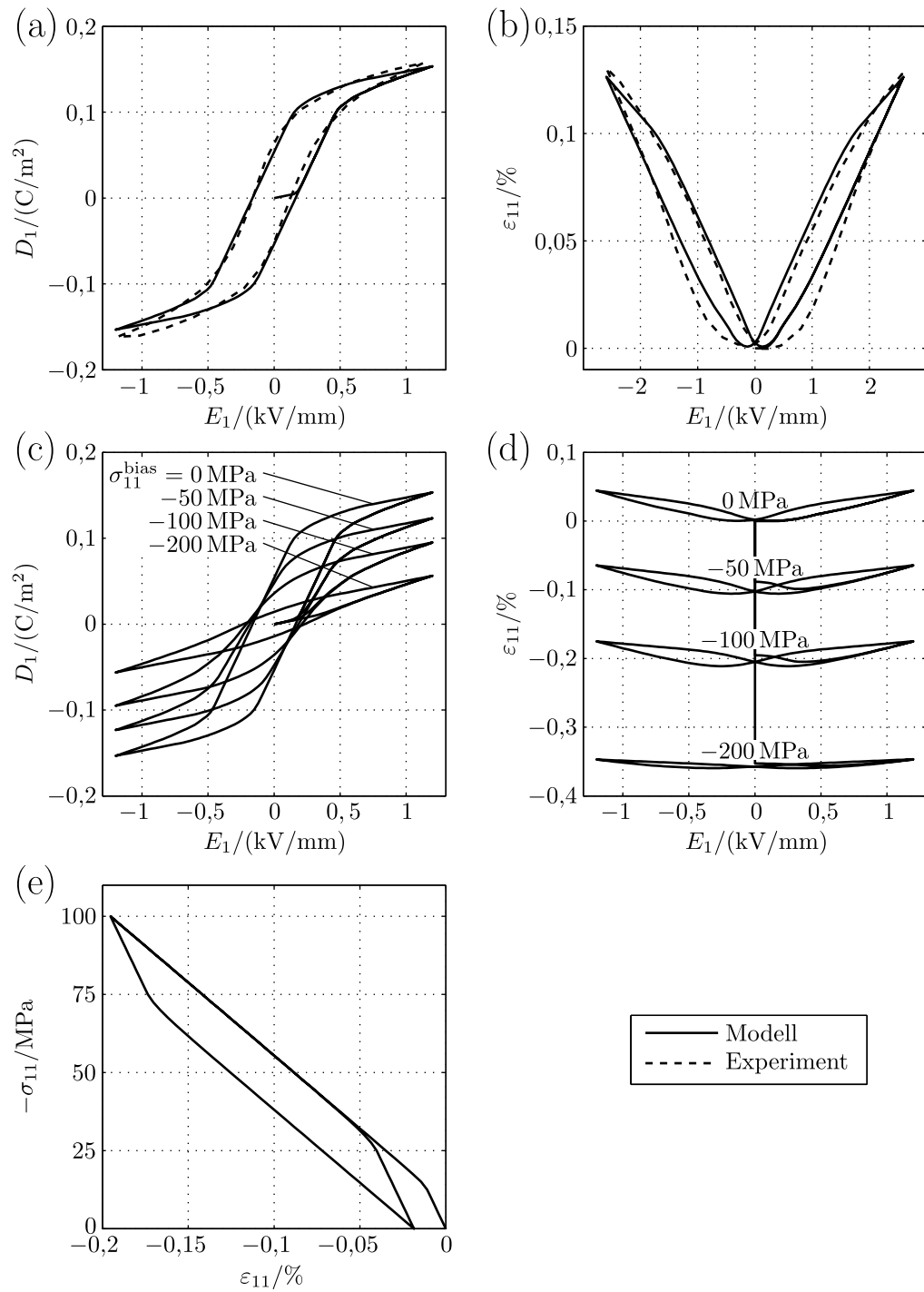


Abbildung 4.1.: Ergebnisse für Barium-Titanat: (a), (b) Bipolare Hysteresis im Vergleich mit experimentellen Daten von Sonia u. a. [133] [Anm.: das maximale elektrische Feld unterscheidet sich in (b) von dem in (a), (c) und (d)]; (c), (d) Bipolare Hysteresis für verschiedene überlagerte mechanische Druckvorspannungen; (e) Einachsige Kompressionshysteresis.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Die an dieser Stelle gezeigten Ergebnisse wurden mit $N^G = 27$ Integrationspunkten unter Berücksichtigung der Symmetrien der perowskitischen kubischen Hochtemperaturphase von Barium-Titanat berechnet. In allen betrachteten Fällen wurde der Lastweg zwischen verschwindender und maximaler Last in 40 gleichmäßig verteilte Lastinkremente aufgeteilt. Die Resultate beinhalten:

1. die Materialantwort für bipolare Belastung („bipolare Hysterese“) zusammen mit einem Vergleich mit experimentellen Daten,
2. die Materialantwort für bipolare Belastung mit überlagerter mechanischer Druckvorspannung,
3. die Materialantwort bei rein mechanischer einachsiger Druckbelastung („Kompressions-Hysterese“),
4. die Materialantwort bei Aufbringung eines unipolaren elektrischen Feldes unter einem bestimmten Winkel zur ursprünglichen Polungsrichtung („makroskopische Polarisationsrotation“).

Hierbei stellen 2.-4. Vorhersagen des hybriden Modells dar. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, zum Vergleich geeignete experimentelle Daten zu finden.

4.2.1. Bipolare Hysterese

Zunächst werden die für bipolare Belastung erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Für diesen Lastfall wurde die Anfangsbelastung vom getemperten Ausgangszustand zum maximalen elektrischen Feld E_1^{\max} sowie ein vollständiger Lastwechsel von E_1^{\max} auf $-E_1^{\max}$ und zurück auf E_1^{\max} berechnet. Die Abb. 4.1 (a) zeigt die entsprechende Polarisationshysterese für den Fall $E_1^{\max} = 1,2 \text{ kV/mm}$ im Vergleich mit den experimentellen Daten von Sonia u. a. [133]. Die gute Übereinstimmung beider Kurven ist deutlich erkennbar. In Abb. 4.1 (b) ist die Schmetterlingskurve für ein maximales elektrisches Feld von $E_1^{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$ im Vergleich mit einem experimentellen Ergebnis von Sonia u. a. [133] dargestellt. Auch in diesem Fall besteht akzeptable Übereinstimmung zwischen beiden Kurven. Allerdings ist die mit dem Modell berechnete Hysterese etwas schmaler als in der Realität. Im Gegensatz zur Polarisationshysterese weist die Schmetterlingskurve kein ausgeprägtes Sättigungsverhalten auf. Die remanente Dehnung (ermittelt durch Subtraktion des piezoelektrischen Beitrags von der Gesamtdehnung) beim Maximalwert des elektrischen Feldes $E_1^{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$ beträgt nur $\varepsilon_{11}^r \approx 0,05 \%$. Dieser Wert liegt weit unter dem theoretischen Maximum der remanenten Dehnung von $\approx 0,55 \varepsilon^S = 0,37 \%$. Gemäß den Erkenntnissen von Neumeister und Balke [103, 104] kann dieses Verhalten durch große Korninteraktionen erklärt werden.

Bzgl. der experimentellen Ergebnisse von Sonia u. a. [133] besteht die Notwendigkeit, die Gültigkeit der Ratenunabhängigkeitsannahme zu diskutieren. Die Frequenz der Belastung lag bei diesen Experimenten bei 20 Hz. Dies übersteigt die in Abschnitt 1.1.2 für PZT-Keramiken angegebene maximal zulässige Belastungsgeschwindigkeit von $\dot{E}_1 = 1 E_0/\text{s}$ bei Weitem. Allerdings besteht eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung der experimentellen Daten von Sonia u. a. [133] mit den Experimenten anderer Autoren

[67, 68, 90], welche zumindest teilweise bei deutlich geringeren Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt wurden. Weiterhin wird für weiche PZT-Keramiken typischerweise eine Erhöhung der elektrischen Koerzitivfeldstärke bei Erhöhung der Belastungsgeschwindigkeit festgestellt [23, 143, 155]. Entsprechend den Darstellungen in [95] und [81] ist der gleiche Effekt für Barium-Titanat-Einkristalle und demzufolge auch Barium-Titanat-Keramiken zu erwarten. Überstiege die Belastungsfrequenz in den Experimenten von Sonia u. a. [133] die Grenze für näherungsweise ratenunabhängiges Materialverhalten, wäre daher mit einer höheren elektrischen Koerzitivfeldstärke im Vergleich zu bei niedrigerer Belastungsfrequenz durchgeführten Experimenten zu rechnen. Ein Vergleich mit den von Maiwa [90] bei einer Belastungsfrequenz von 0,1 Hz für mit verschiedenen Sintertechniken hergestellten Barium-Titanat-Keramiken aufgenommenen Daten zeigt, dass dies nicht der Fall ist. Eine ähnliche Diskussion kann für den Wert der elektrischen Verschiebungsflussdichte am Maximalwert des aufgebrachten elektrischen Feldes geführt werden. Diese Größe sinkt für Barium-Titanat mit ansteigender Belastungsfrequenz [71]. Demgemäß wären vergleichsweise geringe Werte der elektrischen Verschiebungsflussdichte zu erwarten, falls die von Sonia u. a. [133] verwendete Lastfrequenz im Bereich ausgeprägter Ratenabhängigkeit läge. Auch in diesem Fall zeigt ein Vergleich mit den Daten von Maiwa [90], dass dies nicht der Fall ist. Darüber hinaus wird zumindest für weiche PZT-Keramiken beobachtet, dass die aufgezeichnete Polarisationshysterese (außer in einer kleinen Umgebung der Koerzitivfeldstärke) bis zu Belastungsfrequenzen in der Größenordnung von 10 Hz weitgehend unabhängig von der Belastungsfrequenz ist, falls das maximale elektrische Feld die Koerzitivfeldstärke um ein Vielfaches übersteigt [143]. Letzteres ist hier der Fall. Unter Berücksichtigung aller dieser Fakten wird davon ausgegangen, dass die verwendeten experimentellen Daten von Sonia u. a. [133] in guter Näherung als ratenunabhängig betrachtet werden können.

4.2.2. Bipolare Hysterese mit mechanischer Druckvorspannung

Die bipolare Hysterese wurde mit Druckvorspannungen $\sigma_{11}^{\text{bias}}$ verschiedener Höhe ($\sigma_{11}^{\text{bias}} = -50$ MPa, $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -100$ MPa, $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -200$ MPa) berechnet. Für diese Rechnungen erfolgte zunächst die Aufbringung der Druckvorspannung in 40 Lastinkrementen. Anschließend wurde die bipolare elektrische Belastung mit einem maximalen elektrischen Feld von $E_1^{\text{max}} = 1,2$ kV/mm bei konstant gehaltener Druckvorspannung durchgeführt. Die resultierenden Polarisationshysteresen und Schmetterlingskurven sind in den Abb. 4.1 (c) bzw. (d) zu sehen. Zu Vergleichszwecken ist auch der Fall verschwindender Druckvorspannung mit dargestellt. Aus Abb. 4.1 (c) ist ersichtlich, dass die Amplitude der elektrischen Verschiebungsflussdichte mit zunehmender Druckvorspannung abnimmt. Dieses Phänomen ist aus Experimenten mit PZT- und PLZT-Keramiken bekannt [89, 157]. Üblicherweise wird es dadurch erklärt, dass die intrinsischen Dipole aufgrund der Druckvorspannung dazu neigen, sich in der Ebene normal zur Druckvorspannung $\sigma_{11}^{\text{bias}}$ auszurichten, wodurch eine negative remanente Dehnung ε_{11}^r entsteht. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass 180°-Umklappen keine remanente Dehnungsänderung verursacht. Demzufolge sollte eine gewisse Polarisationshysterese auch bei einer großen Druckvorspannung möglich sein. So ist für tetragonale Keramiken bei maximaler Stauchung von $\varepsilon_{11}^r = -0,4\varepsilon^S$ aus kinematischer Sicht theoretisch noch eine remanente Polarisationsamplitude von $\Delta P_1^r = 2 \cdot 0,21 P^S$ möglich [83, 135]. Im Widerspruch hierzu zeigen die experimentellen Daten von Zhou u. a. [157], dass das Auftreten einer Polarisationshysterese mit einer ausreichend großen

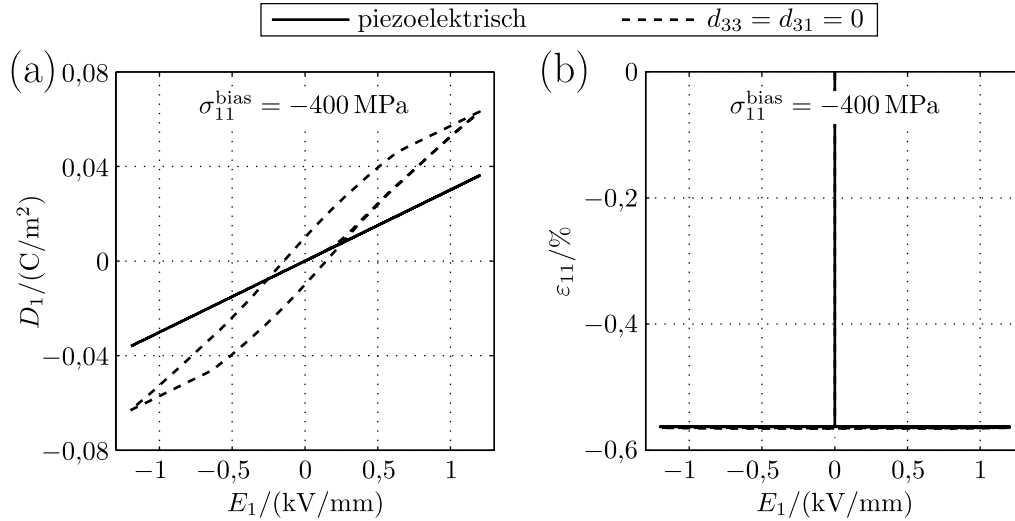


Abbildung 4.2.: Ergebnisse für bipolare Hysterese mit $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -400 \text{ MPa}$: (a) Polarisationshysteresen; (b) Schmetterlingskurven.

Druckvorspannung praktisch vollständig unterdrückt werden kann. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, wurden zusätzlich Rechnungen bei einer Druckvorspannung von $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -400 \text{ MPa}$ mit zwei verschiedenen Sätzen von Materialparametern durchgeführt. Der erste Materialparametersatz entspricht den in den vorherigen Rechnungen verwendeten Materialparametern aus Tab. 4.1. Der zweite Materialparametersatz ergibt sich aus diesem durch Nullsetzen der piezoelektrischen Konstanten ($d_{33} = d_{31} = 0$). Die mit beiden Sätzen von Materialparametern erzeugten E_1 - D_1 -Kurven sind in Abb. 4.2 (a) gezeigt. Es ist offensichtlich, dass die Polarisationshysterese bei Berücksichtigung piezoelektrischer Kopplung nahezu vollständig unterdrückt wird (ein geringfügiger Umklappbeitrag ist aber auch in diesem Fall vorhanden). Im Gegensatz dazu ist für den Fall ohne piezoelektrische Kopplung eine deutliche Hysterese sichtbar. Diese beruht im Wesentlichen auf 180°-Umklappen. Letzteres zeigt die Abwesenheit einer Hysterese in der zugehörigen E_1 - ε_{11} -Kurve in Abb. 4.2 (b). Die Resultate legen nahe, dass die piezoelektrische Kopplung für die experimentell beobachtete vollständige Unterdrückung der Polarisationshysterese bei großen mechanischen Druckvorspannungen verantwortlich ist. Es wird folgende Erklärung für den beschriebenen Effekt vorgeschlagen: Würde die remanente Polarisation während der Erhöhung des elektrischen Feldes zwischen $E_1 = 0$ und dem Maximalwert $E_1 = E_1^{\text{max}}$ ansteigen, so vergrößerte sich auch die makroskopische piezoelektrische Kopplung. Dies wiederum würde zu einer Verlängerung der Probe in der x_1 -Richtung führen. Letzteres ist aber aus energetischer Sicht aufgrund der großen Druckvorspannung ungünstig. Aus diesem Grund kann sich bei Vorhandensein piezoelektrischer Kopplung keine signifikante remanente Polarisation ausbilden.

In Abb. 4.1 (d) ist zu erkennen, dass die Absolutwerte der Dehnung wie zu erwarten mit steigender Druckvorspannung abnehmen. Die Dehnungshysterese ist dabei für $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -50 \text{ MPa}$ und $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -100 \text{ MPa}$ etwas ausgeprägter als für $\sigma_{11}^{\text{bias}} = 0 \text{ MPa}$. Diese Beobachtung ist konsistent mit den experimentellen Ergebnissen von Zhou u. a. [157] für das Material PZT, welche nahelegen, dass die Dehnungshysterese durch eine moderate Druckvorspannung vergrößert werden kann. Im hybriden Modell hängt die deutlichere Dehnungshysterese bei moderater Druckvorspannung möglicherweise auch mit der

Wahl $\eta^{180} < \eta^{90}$ zusammen. Letzteres begünstigt 180°-Umklappen im Vergleich zu 90°-Umklappen bei Abwesenheit einer Druckvorspannung, während eine moderate Druckvorspannung zu verstärktem 90°-Umklappen führt. Bei hinreichend großen Druckvorspannungen verschwindet die Dehnungshysterese nahezu vollständig. Dies ist in Abb. 4.1 (d) für den Fall $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -200 \text{ MPa}$ sichtbar. Außerdem verringert sich die piezoelektrische Kopplung am Maximum des elektrischen Feldes bei Erhöhung der Druckvorspannung. Dieser Effekt wird durch die geringere Höhe der maximal erreichten remanenten Polarisations verursacht.

4.2.3. Kompressionshysterese

Für den Lastfall der Kompressionshysterese wurde die Anfangsbelastung vom getemperten Ausgangszustand hin zur betragsmäßig maximalen mechanischen Druckspannung $\sigma_{11}^{\text{max}} = -100 \text{ MPa}$ sowie ein kompletter Lastwechsel von σ_{11}^{max} auf null und zurück auf σ_{11}^{max} berechnet. Die Abb. 4.1 (e) zeigt den resultierenden Zusammenhang zwischen Dehnung ε_{11} und Druckspannung $-\sigma_{11}$. Ähnlich zur Schmetterlingskurve in Abb. 4.1 (b) ist kein Anzeichen von Sättigungsverhalten erkennbar. Dieser Effekt wird auch hier durch starke Korninteraktionen verursacht [103, 104]. Die in Abb. 4.1 (e) dargestellte Kurve besteht im Wesentlichen aus Liniensegmenten mit zwei verschiedenen Anstiegen. Die Segmente mit größerem Anstieg sind mit reversiblen Materialverhalten verbunden. D. h., der Anstieg ist durch den Elastizitätsmodul Y gegeben. Im Gegensatz dazu tritt bei den Segmenten mit geringerem Anstieg irreversibles Materialverhalten (Umklappen) auf. Auch diese Segmente sind nahezu gerade, da lineares Verfestigungsverhalten angenommen wurde und Sättigung für das hier betrachtete Lastniveau nicht auftritt. Ein sehr ähnliches Verhalten wurde von Neumeister und Balke [103, 104] mit einem mikromechanischen Modell beobachtet.

4.2.4. Makroskopische Polarisationsrotation

Der Lastfall der makroskopischen Polarisationsrotation wurde gerechnet um zu zeigen, dass das hybride Modell auch auf Lastfälle mit veränderlicher Lastrichtung angewendet werden kann. In einem ersten Schritt erfolgte dabei die Simulation des Polungsvorgangs mit einem maximalen Betrag des elektrischen Feldes von $E^{\text{max}} = 1,2 \text{ kV/mm}$. Wie in der Skizze in Abb. 4.3 links oben angedeutet, verbleibt eine remanente Polarisations mit dem Betrag $P^{\text{r.pol}}$ nach der Wegnahme des elektrischen Feldes. Anschließend wurde das einen Winkel θ mit der ursprünglichen Polungsrichtung einschließende elektrische Feld E_1 auf einen Maximalwert von $E_1^{\text{max}} = 1,2 \text{ kV/mm}$ gebracht. Die weiteren elektrischen Felder wurden zu $E_2 = E_3 = 0$ gesetzt. Es sei betont, dass der Lastfall zunächst als reines Testbeispiel zu betrachten ist. Auf die praktische Umsetzbarkeit der am realen Probekörper notwendigen Randbedingungen wird im Zusammenhang mit der Modellierung von PZT-Keramiken genauer eingegangen. Die Abb. 4.3 zeigt die Änderung ΔD_1 der elektrischen Verschiebungsflussdichte in der Richtung des elektrischen Feldes E_1 während dessen Erhöhung für verschiedene Winkel θ . Wie zu erwarten, wird die maximale Änderung der elektrischen Verschiebungsflussdichte für den Winkel $\theta = 180^\circ$, welcher einer Umkehr der Polungsrichtung entspricht, festgestellt. Der maximale Wert von ΔD_1 stimmt in diesem Fall (bis auf einen vernachlässigbaren Unterschied) mit der Differenz zwischen der elektrischen Verschiebungsflussdichte beim maximalen elektrischen Feld und der negativen

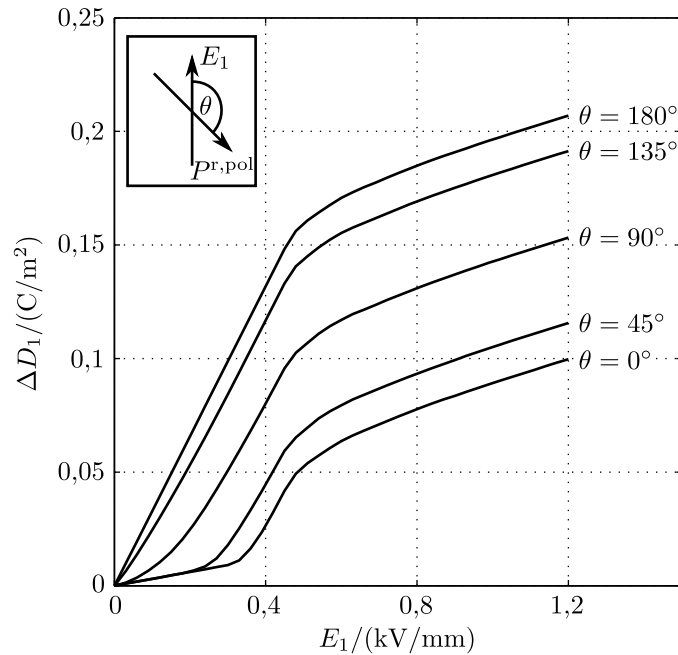


Abbildung 4.3.: Berechnete Materialantwort (in Form der Änderung ΔD_1 der elektrischen Verschiebungsflussdichte) bei makroskopischer Polarisationsrotation für verschiedene Winkel θ zwischen aufgebrachtem elektrischen Feld E_1 und der ursprünglichen Polungsrichtung.

remanenten Polarisation bei verschwindendem elektrischen Feld in Abb. 4.1 (a) überein. In ähnlicher Weise entspricht der Maximalwert von ΔD_1 für $\theta = 0^\circ$ der Differenz zwischen der elektrischen Verschiebungsflussdichte beim maximalen elektrischen Feld und der positiven remanenten Polarisation bei verschwindendem elektrischen Feld in Abb. 4.1 (a). Die erhaltenen Kurven für $\theta = 45^\circ$, $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 135^\circ$ liegen zwischen den Grenzfällen $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 180^\circ$.

4.3. Numerische Eigenschaften des hybriden Modells

Das Beispiel von Barium-Titanat-Keramiken bietet sich zur Untersuchung einiger numerischer Eigenschaften des hybriden Modells an. Dabei sind insbesondere die folgenden drei Aspekte von Interesse:

1. die Anzahl der zur genauen numerischen Auswertung des hybriden Modells benötigten Integrationspunkte,
2. der Einfluss der Größe der Lastinkremente,
3. die benötigten Rechenzeiten.

Auf diese Punkte soll im Weiteren kurz eingegangen werden.

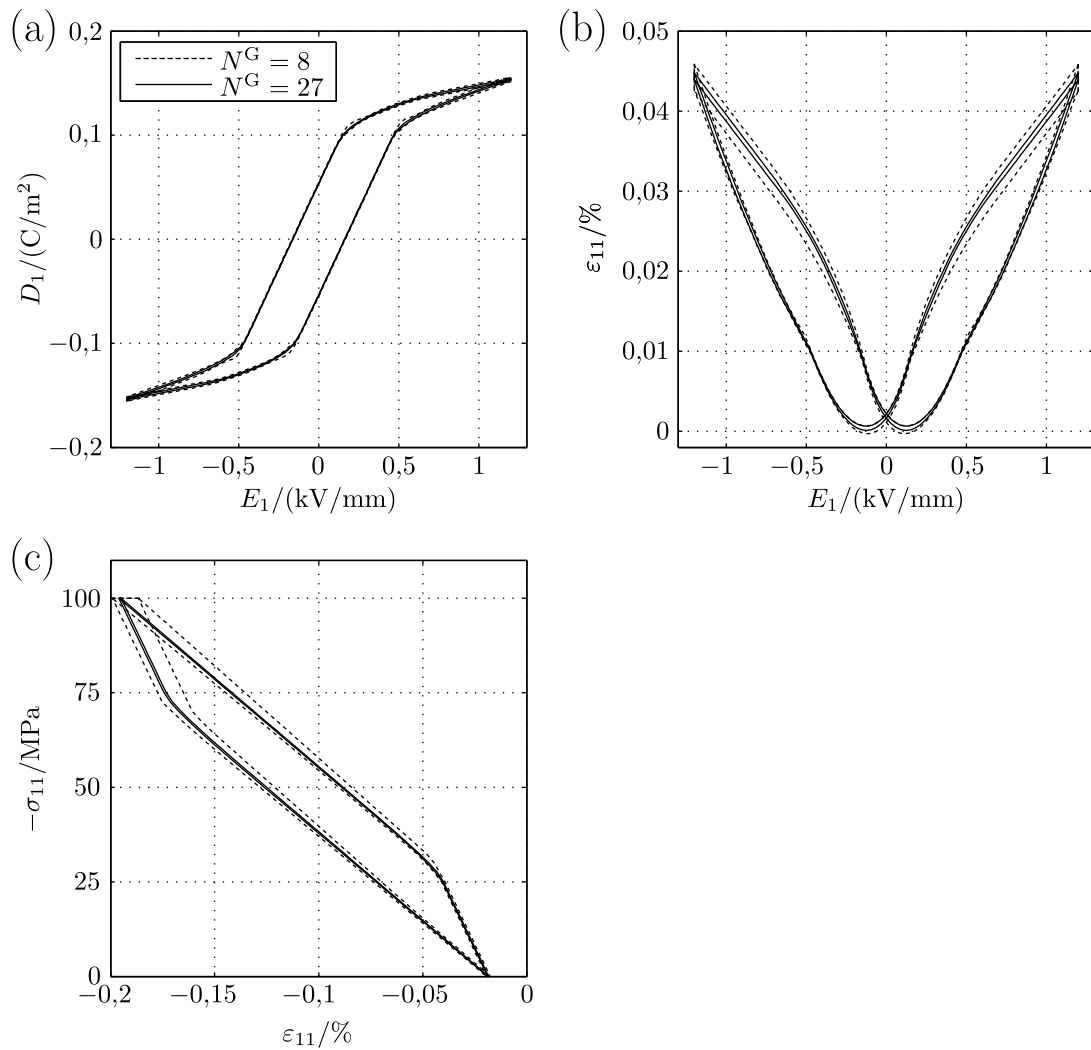


Abbildung 4.4.: Genauigkeit der numerischen Integration: (a) Streubänder der Polarisationshysterese; (b) Streubänder der Schmetterlingskurve; (c) Streubänder der Kompressionshysterese.

4.3.1. Anzahl der benötigten Integrationspunkte

Zur Diskussion der Anzahl der benötigten Integrationspunkte werden die Ergebnisse von Testrechnungen herangezogen. Eine sehr wichtige Anforderung an einen geeigneten Integrationspunktsatz besteht darin, dass sich die erhaltenen Resultate nicht wesentlich ändern sollten, wenn er einer beliebigen Starrkörperrotation unterworfen wird (siehe auch das Beispiel in Abschnitt 3.2.2). Um die Erfüllung dieser Anforderung zu überprüfen, wurden die bipolare Hysterese mit einem maximalen elektrischen Feld von $E_1^{\max} = 1,2 \text{ kV/mm}$ sowie die Kompressionshysterese mit einer betragsmäßig maximalen Druckspannung von $\sigma_{11}^{\max} = -100 \text{ MPa}$ für 1000 zufällig gewählte Orientierungen der Integrationspunktsätze in Bezug auf die Last berechnet. In allen Fällen erfolgte eine Aufteilung des Bereichs zwischen verschwindender und maximaler Last in 40 Lastinkremente. Die Ergebnisse der Berechnungen sind „Streubänder“, innerhalb derer die ermittelte Materialantwort in allen 1000 Fällen liegt. Die Berandungen der Streubänder sind in Abb. 4.4 für (die Symmetrien des Materials berücksichtigende) Integrationspunktsätze mit $N^G = 8$ und $N^G = 27$ Integrationspunkten dargestellt. Zusätzlich wurde auch der Fall $N^G = 64$ untersucht. Die resultierenden Grenzen der Streubänder liegen zwischen den für $N^G = 27$ ermittelten. Da Letztere bereits sehr nahe beieinander liegen, würden die Streubandgrenzen für $N^G = 64$ in den Plots nicht unterscheidbar sein. Deshalb wurde von deren Darstellung abgesehen. Die Abb. 4.4 (a) zeigt die Streubänder für die Polarisationshysterese, wobei nur der erste vollständige Lastwechsel berücksichtigt ist. D. h., die Erstbelastung von $E_1 = 0 \text{ kV/mm}$ auf $E_1^{\max} = 1,2 \text{ kV/mm}$ ist nicht mit gezeigt. Die sehr schmalen Streubänder zeigen deutlich, dass die erhaltenen Resultate sowohl für $N^G = 8$ als auch $N^G = 27$ weitgehend unabhängig von der Orientierung des Integrationspunktsatzes sind. Die Abb. 4.4 (b) enthält die zugehörigen Schmetterlingskurven. In diesem Fall ist die Abhängigkeit von der Orientierung des Integrationspunktsatzes für $N^G = 8$ deutlicher ausgeprägt, während eine solche Abhängigkeit für $N^G = 27$ kaum erkennbar ist. Nichtsdestotrotz sollte selbst die Genauigkeit der mit $N^G = 8$ berechneten Ergebnisse für die meisten Ingenieursanwendungen ausreichen. Schließlich zeigt Abb. 4.4 (c) die Streubänder für die Kompressionshysterese. Auch in diesem Fall ist nur der erste vollständige Lastwechsel dargestellt. Das Verhalten der Streubänder ist dabei sehr ähnlich zu Abb. 4.4 (b). I. Allg. kann festgestellt werden, dass es schwieriger ist, genaue Ergebnisse für mechanische Größen zu erzeugen als für elektrische Größen. Selbiges wurde bereits im Beispiel in Abschnitt 3.2.2 beobachtet.

Wie schon erwähnt, liegen die Grenzen der Streubänder für $N^G = 64$ zwischen denen für $N^G = 27$. Genauso sind die Grenzen der Streubänder für $N^G = 27$ zwischen denen für $N^G = 8$ zu finden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann geschlussfolgert werden, dass die Integrationsresultate für $N^G = 27$ und $N^G = 64$ nicht nur nahezu unabhängig von der Orientierung des Integrationspunktsatzes, sondern auch konvergiert sind.

Zusammengefasst liefern $N^G = 27$ und $N^G = 64$ Integrationspunkte im hier betrachteten Fall eines perowskitischen Materials sehr genaue Ergebnisse. Wenn nur moderate Genauigkeit erforderlich ist, sollten aber auch $N^G = 8$ Integrationspunkte ausreichen.

4.3.2. Größe der Lastinkremente

Die in Abb. 4.1 dargestellten Ergebnisse basieren auf einer Aufteilung des Bereichs zwischen verschwindender und maximaler Last in 40 Lastinkremente. In FE-Rechnungen führen kleine Lastinkremente allerdings zu hohen Rechenzeiten. Aus diesem Grund ist es

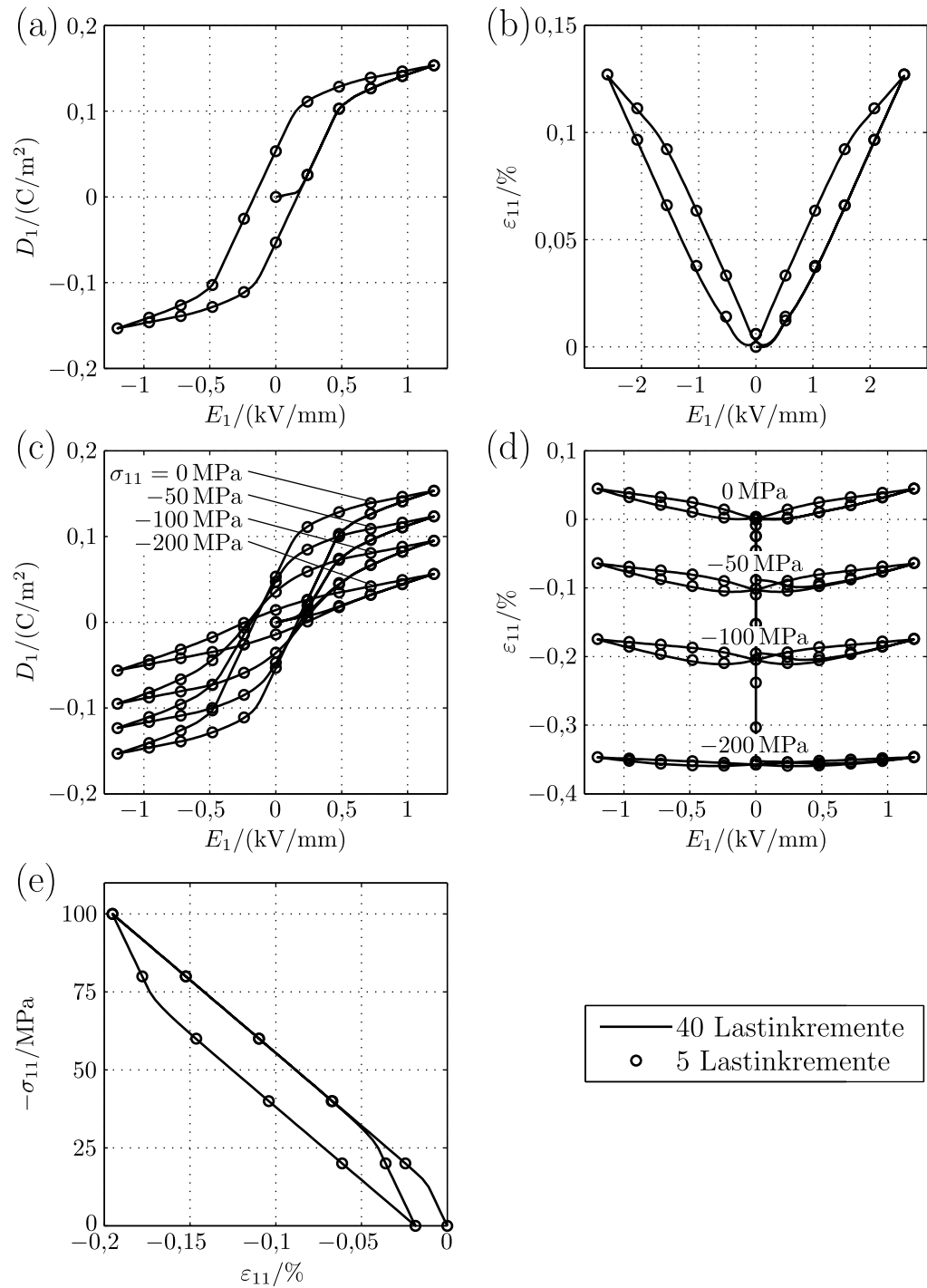


Abbildung 4.5.: Ergebnisse mit zwei verschiedenen Größen der Lastinkremente, vgl. Abb. 4.1.

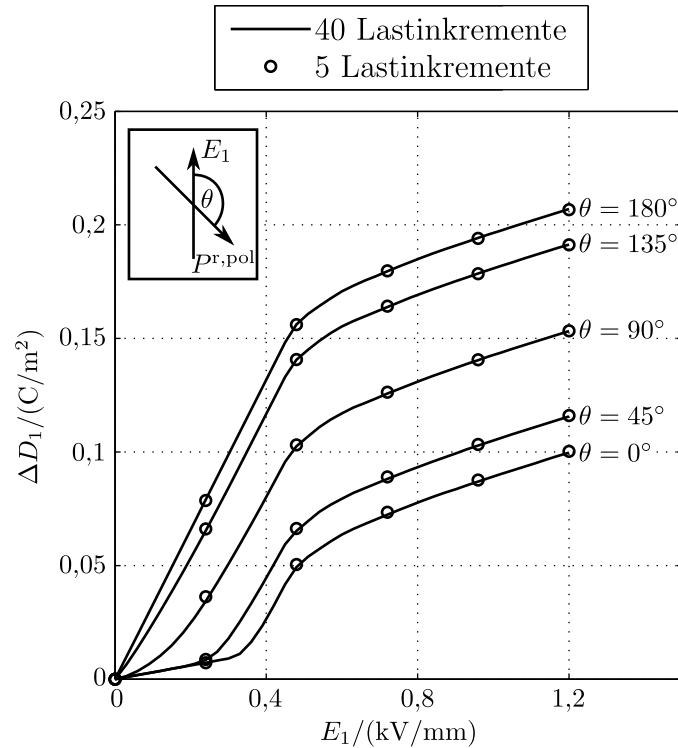


Abbildung 4.6.: Ergebnisse für makroskopische Polarisationsrotation mit verschiedenen Lastinkrementgrößen, vgl. Abb. 4.3.

erstrebenswert, größere Lastinkremente zu verwenden. Dabei stellt sich aber die Frage, wie sich größere Lastinkremente auf die Genauigkeit der errechneten Ergebnisse auswirken. Um diese Frage (für einen einzigen Materialpunkt) zu beantworten, wurden die Resultate aus Abb. 4.1 mit nur fünf Lastinkrementen im Bereich zwischen verschwindender und maximaler Last neu berechnet. Ein Vergleich mit den Ergebnissen für 40 Lastinkremente ist in Abb. 4.5 gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die mit fünf Lastinkrementen berechneten Datenpunkte nahezu exakt auf den mit 40 Lastinkrementen ermittelten Kurven liegen. D. h., die Größe der Lastinkremente hat hier einen sehr geringen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Erhöhung der Lastinkrementgröße für einen Fall mit veränderlicher Lastrichtung wurden die in Abb. 4.3 für die makroskopische Polarisationsrotation dargestellten Ergebnisse mit fünf anstelle von 40 Lastinkrementen neu berechnet. Dabei erfolgte die Simulation des anfänglichen Polungsvorgangs ebenfalls mit fünf Lastinkrementen. Einen Vergleich der Resultate für fünf und 40 Lastinkremente zeigt Abb. 4.6. Auch in diesem Fall sind praktisch keine Unterschiede zwischen beiden Wahlen für die Lastinkrementanzahl festzustellen. Die gleiche Aussage trifft auf die nicht in der Abbildung gezeigte Dehnungsänderung $\Delta \varepsilon_{11}$ zu.

Die Ergebnisse deuten auf einen geringen Einfluss der Lastinkrementgröße auf die Vorhersagen des hybriden Modells hin. Selbstverständlich existiert aber in jedem Fall eine Maximalgröße der zulässigen Lastinkremente, mit der die betrachtete Lastgeschichte noch abgebildet werden kann.

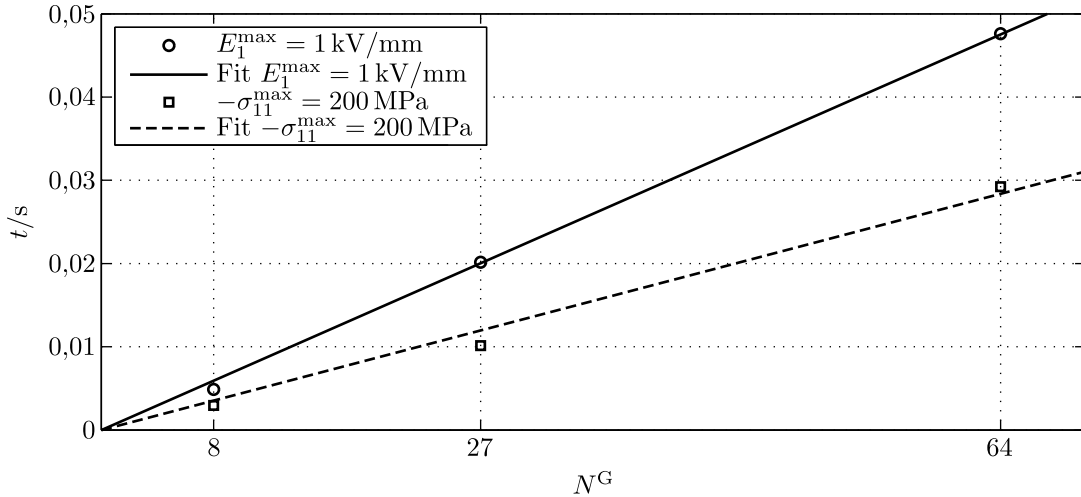


Abbildung 4.7.: Rechenzeit t für zwei verschiedene Lastfälle für $N^G = 8$, $N^G = 27$, $N^G = 64$. Die durch den Ursprung verlaufenden Geraden sind lineare Fits (ohne konstanten Term) an die Daten.

4.3.3. Rechenzeiten

Es wird beabsichtigt, dass hybride Modell in weiterführenden Arbeiten für vollständig implizite FE-Rechnungen zu verwenden. Daher sind hinreichend geringe Rechenzeiten zwingend notwendig. Um zu zeigen, dass diese tatsächlich erreicht werden, wurde die für ein mit nichtlinearem Materialverhalten verbundenes Lastinkrement benötigte Rechenzeit als Mittel von 1000 Testläufen ermittelt. Als Prozessor kam ein AMD Athlon FX (4 GHz) zum Einsatz. Die gegenwärtige Implementierung ist in C++ geschrieben und beinhaltet keine Parallelisierung oder Verwendung von über die Standardbibliothek hinausgehenden Bibliotheken. Daher wird noch mit einem signifikanten Optimierungspotenzial gerechnet. Unter Verwendung der Materialparameter aus Tab. 4.1 wurden zwei konkrete Fälle untersucht: 1) Aufbringung eines elektrischen Feldes von $E_1^{\max} = 1 \text{ kV/mm}$ mit einem Lastinkrement ausgehend vom getemperten Materialzustand, 2) Aufbringung einer mechanischen Druckspannung von $\sigma_{11}^{\max} = -200 \text{ MPa}$ mit einem Lastinkrement ausgehend vom getemperten Materialzustand. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Rechenzeiten der gegenwärtigen Implementierung weitgehend unabhängig von der Lastinkrementgröße sind. Dies ist durch die Verwendung einer Barriere-Methode (Innere-Punkte-Verfahren) begründet, welche praktisch keine Warmstartmöglichkeiten besitzt. In der Folge ist es nicht möglich, von der bekannten Lösung eines vorausgegangenen Lastinkrements zu profitieren.

Die Abb. 4.7 zeigt die Rechenzeiten für $N^G = 8$, $N^G = 27$ und $N^G = 64$ Integrationspunkte. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 diskutiert, liefert ein Integrationsschema mit $N^G = 27$ Integrationspunkten hinreichend genaue Resultate. In diesem Fall beträgt die Rechenzeit für ein Lastinkrement für den elektrischen Lastfall $\approx 0,02 \text{ s}$ und für den mechanischen Lastfall $\approx 0,01 \text{ s}$. Wenn beispielsweise ein FE-Modell mit 10000 finiten Elementen mit je 14 Gauß-Punkten verwendet wird und an allen Gauß-Punkten nichtlineares Materialverhalten auftritt, ist für eine einzige Gleichgewichtsiteration mit einer Rechenzeit von überschlägig einer Stunde zu rechnen (die zur Lösung des FE-Gleichungssystems benötigte Zeit wird an dieser Stelle vernachlässigt). Erfahrungsgemäß benötigt ein nichtlineares

Lastinkrement ca. zehn Gleichgewichtsiterationen bis zur Konvergenz. Damit resultiert für die Simulation eines Polungsvorgangs mit zehn Lastinkrementen eine Rechendauer von drei bis vier Tagen auf einem Prozessor. Entsprechend erscheint die Lösung von mittelgroßen Problemen mit Standard-Computer-Ausrüstung durchaus möglich.

Die Abb. 4.7 beinhaltet lineare Fits von der Form „ $y = ax$ “ an die Daten. Diese zeigen deutlich, dass die Rechenzeiten direkt proportional zu N^G sind. Auf den ersten Blick ist dies überraschend, da das verwendete Newton-Raphson-Verfahren die Lösung einer Folge von linearen Gleichungssystemen mit einer zu N^G proportionalen Dimension erfordert. Entsprechend ist zu erwarten, dass die Rechenzeit mit der dritten Potenz von N^G skaliert. Allerdings kann die Struktur der Gleichungssysteme wie in Anhang D beschrieben ausgenutzt werden. Hierdurch wird das günstige Resultat einer linearen Skalierung der Rechenzeit mit der Anzahl der Integrationspunkte N^G erzielt.

4.4. Zusammenfassende Bemerkungen

In diesem Kapitel wurde die Anwendung des hybriden Materialmodells auf Barium-Titanat-Keramiken bei Raumtemperatur diskutiert. Anhand verschiedener experimenteller Daten konnten die Materialparameter identifiziert werden. In diesem Zusammenhang wurde großer Wert auf die Verwendung realistischer Materialparameter Wert gelegt. Basierend auf diesen erfolgte die Berechnung der Materialantwort für verschiedene Lastfälle. Dabei ist es gelungen, vorhandene experimentelle Daten mit nur geringen Abweichungen zu reproduzieren. Weiterhin wurden einige numerische Eigenschaften des hybriden Modells untersucht. Es konnte die Erreichbarkeit einer hohen Lösungsgenauigkeit bei relativ großen Lastinkrementen und akzeptablen Rechenzeiten gezeigt werden. Dies lässt die Anwendung des hybriden Modells für FE-Simulationen von makroskopischen Bauteilen möglich erscheinen.

5. Modellierung von morphotropen PZT-Keramiken

In diesem Abschnitt soll die Modellierung der technisch besonders wichtigen morphotropen PZT-Keramiken behandelt werden.

Wie bereits in Abschnitt 1.1.1 angesprochen, besitzt PZT eine Perowskit-Struktur, wobei das B-Ion entweder Zirkonium oder Titan sein kann. Die chemische Formel lautet $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ mit dem molaren Titananteil $0 < x < 1$. Der Begriff „morphotrop“ bezieht sich auf die sog. „morphotrope“ Phasengrenze (engl. morphotropic phase boundary, MPB). Gemäß der klassischen Auffassung trennt diese das Gebiet der für titanreiche Zusammensetzungen vorliegenden tetragonalen perowskitischen Phase vom Gebiet der rhomboedrischen perowskitischen Phase [67]. Auf Basis der experimentellen Daten von Steinhausen u. a. [138] sowie Kungl u. a. [80] gibt Neumeister einen Wert von $x \approx 0,46$ für die Lage der MPB bei Raumtemperatur an [103]. Die Bezeichnung „morphotrope“ PZT-Keramik verweist im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Materialien mit Zusammensetzungen „in der Nähe“ der MPB (als grober Richtwert sei hier $0,44 \leq x \leq 0,48$ angegeben).

Als Beispiel-Material dient im Folgenden die kommerziell hergestellte PZT-Keramik PIC151 (PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland). Deren Verhalten wurde von Zhou [153] und Zhou u. a. [154–160] umfassend experimentell untersucht. Es sei darauf hingewiesen, dass PIC151 die Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,99}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,47}(\text{Ni}_{0,33}\text{Sb}_{0,67})_{0,08}]\text{O}_3$ aufweist und somit über Blei, Zirkonium, Titan und Sauerstoff hinaus in geringen Mengen noch weitere Bestandteile enthält [6]. Allerdings deuten experimentelle Ergebnisse darauf hin, dass die Lage der MPB nicht durch die Zusätze beeinflusst wird [54]. Die mittlere Korngröße von PIC151 beträgt $\approx 6 \mu\text{m}$ [111] und besitzt damit einen für PZT-Keramiken repräsentativen Wert.

5.1. Übertragbarkeit der für Barium-Titanat verwendeten Modellannahmen

Gemäß den Angaben in [111] besitzt PIC151 eine Zusammensetzung, welche der tetragonalen Seite der MPB zuzuordnen ist. Dies bestätigen die sowohl im ungepolten als auch im gepolten Zustand vergleichsweise starken tetragonalen Reflexionen in den Röntgenstreuungsversuchen von Hinterstein u. a. [58]. Ähnlich ausgeprägte tetragonale Reflexionen werden auch von Kungl u. a. [80] für „reines“ PZT mit $x = 0,47$ gemessen. Entsprechend erscheint es naheliegend, das im vorangegangenen Abschnitt 4 verwendete tetragonale Modell weiterhin zu benutzen und lediglich eine Anpassung der Parameter vorzunehmen. Dabei ist zu beachten, dass das Ziel darin besteht, diese Anpassung an einfachen Experimenten vorzunehmen, um basierend darauf in der Lage zu sein, die Materialantwort für komplexe Lastgeschichten zuverlässig vorhersagen zu können. Dies macht die Verwen-

Tabelle 5.1.: Für PIC151 bei Annahme einer tetragonalen Gitterstruktur typische Parameter des hybriden Modells.

| Parameter | Wert | Einheit |
|-----------------|---------------------|--------------------|
| $q^{\alpha,0}$ | 1/6 | — |
| ε^S | 1,07 % | — |
| P^S | 0,5 | C/m ² |
| P_0 | 0,415 | C/m ² |
| Y | 144 | GPa |
| ν | 0,31 | — |
| d_{33} | 250 | pm/V |
| d_{31} | −110 | pm/V |
| κ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | F/m |
| n | 1,25 | — |
| η^{180} | ∞ | mJ/mm ³ |
| η^{90} | 0,825 | mJ/mm ³ |
| C^q | 0,325 | mJ/mm ³ |
| γ | 0,6 | — |
| μ | $5 \cdot 10^{-6}$ | mJ/mm ³ |

dung realistischer Werte für die im Modell explizit berücksichtigte spontane Dehnung und spontane Polarisation unabdingbar. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts soll ein Materialparametersatz für PIC151 identifiziert und die damit berechnete Materialantwort für bipolare Belastung mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

5.1.1. Materialparameter

In ähnlicher Weise wie für Barium-Titanat sind die unter Annahme einer tetragonalen Gitterstruktur ermittelten Materialparameter für PIC151 in Tab. 5.1 zusammengestellt. Die Wahl derjenigen Materialparameter, welche von den in Tab. 4.1 angegebenen Werten für Barium-Titanat abweichen oder eine zusätzliche Erklärung erfordern, wird im Folgenden näher erläutert.

Spontaner Polarisationsvektor und spontaner Verzerrungstensor

Der spontane Polarisationsvektor und der spontane Verzerrungstensor im Referenzkorn werden weiterhin nach den Beziehungen (4.1) und (4.2) berechnet, wobei allerdings eine Anpassung der Werte von spontaner Polarisation und spontaner Dehnung erforderlich ist.

Für die konkrete Zusammensetzung von PIC151 konnten in der Literatur keine geeigneten Daten für die spontane Polarisation gefunden werden. Aus den jüngst gelungenen Messungen von Xie [148] an $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ -Einkristallen mit $x = 0,47$ ist ein Wert von $P^S \approx 0,5 \text{ C/m}^2$ ableitbar. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen von Haun u. a. [53] und wird deshalb im Folgenden verwendet.

Zur Ermittlung der spontanen Dehnung stehen Ergebnisse aus Röntgenstreuungsversuchen an PIC151 zur Verfügung ([58] und online verfügbares Zusatzmaterial). Für das gepolte Material in Abwesenheit elektrischer Felder betragen die Gitterparameter der tetragonalen Phase $a \approx 4,037 \text{ \AA}$ und $c \approx 4,102 \text{ \AA}$. Aus (4.3) folgt damit $\varepsilon^S = 1,07 \%$. Es sei

darauf hingewiesen, dass zur Bestimmung der Gitterparameter in [58] auf die Rietveld-Methode [118] zurückgegriffen wurde. Dabei beinhaltet das verwendete Strukturmodell auch eine monokline Modellphase (siehe auch [59]). Auf diesen Aspekt wird im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit noch näher eingegangen. Vorerst wird er aber nicht berücksichtigt.

Elastizitätsmodul Y , Querkontraktionszahl ν , piezoelektrische Konstanten d_{33} und d_{31} , Sättigungspolarisation P_0 , Permittivität κ

Für die Materialparameter Y , ν , d_{33} , d_{31} und κ wird der in [136] für PIC151 angegebene Materialparametersatz verwendet. Wie in der genannten Arbeit erläutert, erfolgt eine Skalierung der aus den Messergebnissen von Zhou u. a. [160] bestimmten Werte für d_{33} und d_{31} mit dem Faktor 0,83. Dies ist notwendig, um die aus der Forderung nach positiver Definitheit der linearen Moduln folgenden Bedingungen (2.39) zu erfüllen. Es sei angemerkt, dass die in Tab. 5.1 für d_{33} und d_{31} angegebenen Werte unterhalb der in Tab. 4.1 für Barium-Titanat angegebenen Werte liegen. Dies scheint im Widerspruch zu den meisten experimentellen Ergebnissen zu stehen, welche eine deutlich stärkere Ausprägung des makroskopischen piezoelektrischen Effekts in morphotropen PZT-Keramiken als in Barium-Titanat-Keramiken zeigen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die piezoelektrischen Konstanten d_{33} und d_{31} in dieser Arbeit die piezoelektrische Kopplung beim theoretischen Maximalwert P_0 der remanenten Polarisation beschreiben. Während dieser Maximalwert in gepolten morphotropen PZT-Keramiken nahezu erreicht wird, bleibt die remanente Polarisation einer gepolten Barium-Titanat-Keramik weit hinter P_0 zurück. Zusätzlich sind bei morphotropen PZT-Keramiken vermutlich weitere Beiträge zum makroskopischen piezoelektrischen Effekt vorhanden, welche in der bisherigen einphasigen Version des hybriden Modells nicht berücksichtigt werden können. Hierauf wird später noch näher eingegangen.

Die Sättigungspolarisation bestimmt sich zu $P_0 = 0,83P^S = 0,415 \text{ C/m}^2$.

Umklappprozesse und Umklappbarrieren η^ξ

Der Einfachheit halber werden nur 90°-Umklappprozesse berücksichtigt. D. h., die Umklappprozesse 13-15 aus Tab. 4.2 werden gestrichen bzw. $\eta^{180} = \infty$ gesetzt. 180°-Umklappen ist dennoch durch Kombination zweier 90°-Umklappprozesse möglich. Der qualitative Einfluss der Vernachlässigung von 180°-Umklappen auf die weiter unten geführte Diskussion wird auf Basis von Testrechnungen als gering eingeschätzt. Die Wahl der zu den 90°-Umklappprozessen gehörigen Umklappbarriere η^{90} erfolgt so, dass die Koerzitivfeldstärke in den bipolaren Versuchen von Zhou [153] (Belastungsgeschwindigkeit $\dot{E} = 0,02 \text{ (kV/mm)/s}$) gut wiedergegeben wird. Es resultiert $\eta^{90} = 0,825 \text{ mJ/mm}^3$.

Integrand ψ^a

Für den das Verfestigungsverhalten beschreibenden Integranden wird weiterhin der Ansatz (4.6) verwendet. Der Verfestigungsparameter C^a wird genau wie für Barium-Titanat so gewählt, dass der Anstieg der Polarisationshysterese in der Nähe des Nulldurchgangs der elektrischen Verschiebungsflussdichte gut abgebildet wird. Mit diesem Vorgehen ergibt sich $C^a = 0,325 \text{ mJ/mm}^3$.

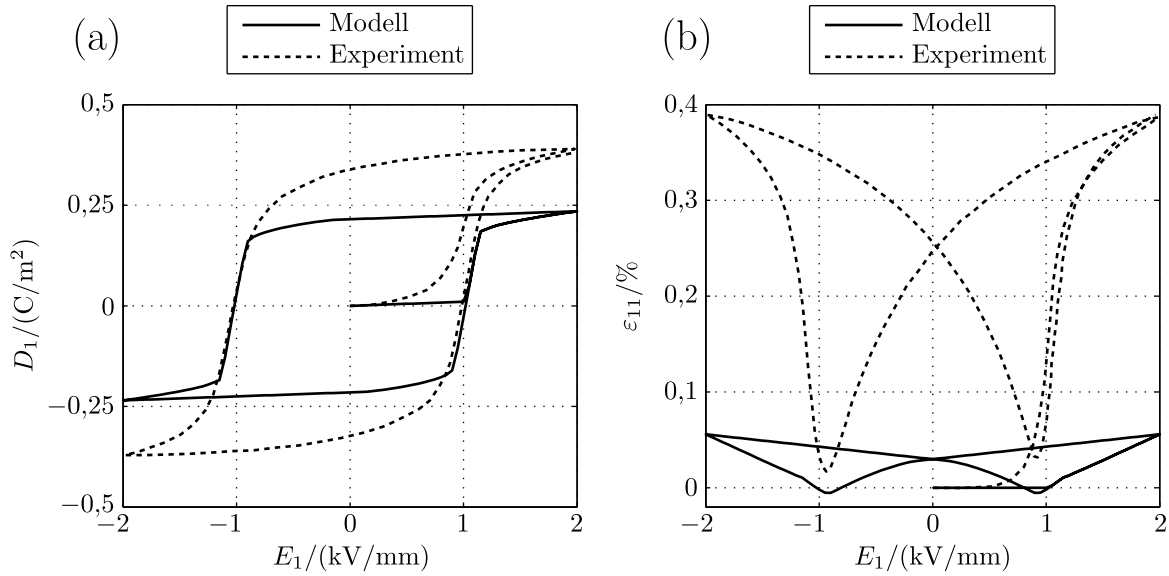


Abbildung 5.1.: Vergleich von experimentell ermittelter Materialantwort [153] bei bipolarer Belastung und mit dem hybriden Modell unter Annahme einer tetragonalen Gitterstruktur berechneter Materialantwort: (a) E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysteresis); (b) E_1 - ε_{11} -Kurve (Schmetterlingskurve).

Korninteraktionsparameter γ

Für den Korninteraktionsparameter wird der für Barium-Titanat bestimmte Wert von $\gamma = 0,6$ weiterhin verwendet, da eine starke Änderung von γ bei Annahme der gleichen Mikrostruktur für Barium-Titanat-Keramiken und PIC151 trotz der im Ansatz zur Berücksichtigung der Korninteraktionen enthaltenen Empirie nicht ohne Weiteres begründbar ist.

5.1.2. Materialantwort für bipolare Belastung

Mit dem gleichen Vorgehen wie zuvor für Barium-Titanat wurde die Materialantwort bei bipolarer Belastung mit einem maximalen elektrischen Feld von $E_1^{\max} = 2 \text{ kV/mm}$ für PIC151 berechnet. Die auf den Parametern aus Tab. 5.1 basierenden Ergebnisse zeigt Abb. 5.1. Zum Vergleich ist auch die von Zhou [153] bei einer Belastungsgeschwindigkeit von $\dot{E}_1 = 0,02 \text{ (kV/mm)/s}$ gemessene Materialantwort von PIC151 eingezeichnet. In Abb. 5.1 (a) ist zu erkennen, dass eine geringere Amplitude der elektrischen Verschiebungsdichte erreicht wird als im Experiment. Noch deutlicher wird dieser Effekt in der in Abb. 5.1 (b) gezeigten Schmetterlingskurve: Die mit dem Modell berechnete Dehnungsamplitude ist eine Größenordnung kleiner als die gemessene Dehnungsamplitude. Dieses Verhalten wurde bereits von Neumeister [103] und Neumeister und Balke [104] mit einem mikromechanischen Modell festgestellt und diskutiert.

5.1.3. Diskussion und Schlussfolgerung

Die Ursache für das Zurückbleiben der mit dem Modell berechneten elektrischen Verschiebungsdichte- und Dehnungsamplitude hinter den Messwerten ist aller Wahrscheinlich-

keit nach in Korninteraktionen zu sehen [103, 104]. Rein tetragonale Körner, bei denen eine der $\langle 111 \rangle_c$ -Richtungen des Kristallgitters mit der Richtung des äußeren elektrischen Feldes übereinstimmt, können nicht zur remanenten Dehnung in der Richtung dieses Feldes beitragen (der Subskript 'c' deutet an, dass Bezug auf das kubische perowskitische Kristallgitter der Hochtemperaturphase genommen wird). Diejenigen Körner, welche keine Beiträge zur remanenten Dehnung in Richtung des äußeren elektrischen Feldes beisteuern können, interagieren mit benachbarten Körnern. Dies wiederum führt zur Unterdrückung einer ausgeprägten remanenten Dehnung. In der Folge ist damit zu rechnen, dass jedes die Korninteraktionen in geeigneter Form berücksichtigende rein tetragonale Materialmodell bei Anwendung auf morphotrope PZT-Keramiken versagt und eine im Vergleich zum Experiment deutlich zu geringe remanente Dehnung vorhersagt. Selbstverständlich besteht eine gewisse Unsicherheit bzgl. der physikalisch angemessenen Wahl des Korninteraktionsparameters γ im hybriden Modell. Um den Einfluss dieses Parameters zu untersuchen, wurden deshalb die Kurven aus Abb. 5.1 mit dem sehr wahrscheinlich unphysikalisch kleinen Wert $\gamma = 0,2$ neu berechnet. In diesem Fall resultiert beim Nulldurchgang des elektrischen Feldes eine remanente Dehnung von ca. 0,11 %. Dieser Wert ist immer noch deutlich geringer als experimentell beobachtet.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die für die Modellierung von Barium-Titanat verwendeten Modellannahmen nicht auf morphotrope PZT-Keramiken wie PIC151 übertragen werden können. Insbesondere ist es nicht möglich, die experimentell beobachtete Materialantwort im bipolaren Versuch unter Verwendung eines tetragonalen Modells und realistischer Materialparameter abzubilden. Dies macht eine Modifikation des Modells erforderlich. Als möglichen Ansatz hierfür schlagen Neumeister [103] und Neumeister und Balke [104] die Berücksichtigung einer Mischung aus tetragonaler und rhomboedrischer Phase mit jeweils festen Volumenanteilen vor. In den beiden genannten Arbeiten wurde gezeigt, dass damit realistische Amplituden von Dehnung und elektrischer Verschiebungsflussdichte erreicht werden können. Allerdings muss hierzu der Volumenanteil der tetragonalen Phase sehr genau eingestellt werden (in den Rechnungen von Neumeister [103] und Neumeister und Balke [104] ca. 20 %). Dies widerspricht der experimentellen Beobachtung, dass selbst für Zusammensetzungen von PZT, welche entsprechend den Ergebnissen von Röntgenstreuungsversuchen eine nahezu vollständig tetragonale Gitterstruktur aufweisen, noch erhebliche Dehnungsamplituden in bipolaren Versuchen möglich sind (siehe z. B. die experimentellen Ergebnisse von Kungl u. a. [80] und Franzbach u. a. [33]).

5.2. Mikrostruktur morphotroper PZT-Keramiken

Um Ansätze zur Behebung der im vorangegangenen Abschnitt genannten Probleme bei der Modellierung morphotroper PZT-Keramiken zu gewinnen, ist eine gezielte Diskussion der aus der Literatur verfügbaren experimentellen Befunde bezüglich der Mikrostruktur dieser Materialien notwendig. Hierbei ist insbesondere die Beantwortung der folgenden Fragen von großer Bedeutung:

- Welche Domänenstrukturen liegen vor und welche Eigenschaften besitzen die Domänen bzgl. der Gestalt/Gitterverzerrung der zugrunde liegenden Einheitszelle und der möglichen Richtungen des intrinsischen Dipolmoments?
- Wie beeinflussen elektrische Felder und mechanische Spannungen die Mikrostruktur

und die Eigenschaften der Domänen?

Die weiteren Ausführungen zielen in weiten Teilen auf die Beantwortung dieser Fragen ab. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass die experimentelle Untersuchung der Mikrostruktur von PZT-Keramiken eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe zu sein scheint. Obwohl in den vergangenen Jahren erhebliche Fortschritte gemacht werden konnten, bestehen offenbar immer noch eine Reihe an Unklarheiten sowie widersprüchliche Befunde und gegensätzliche Meinungen. Daher sind die dargestellten experimentellen Resultate und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen als vorläufig zu betrachten. Auch wird im Folgenden nur auf eine Auswahl von Aspekten eingegangen, welche als besonders wichtig für das Verständnis und die Modellierung des makroskopischen Materialverhaltens morphotroper PZT-Keramiken erachtet werden. Die experimentell beobachtete Mikrostruktur ist im Detail wesentlich vielfältiger als es im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschrieben werden kann. Für weitergehende Informationen wird auf die zitierte Literatur sowie die Übersichtsartikel von Noheda und Cox [107] sowie Frantti [32] verwiesen.

5.2.1. Domänenstrukturen und Einheitszeleigenschaften

Häufig werden die Domänenkonfigurationen von morphotropen PZT-Keramiken wegen ihrer Kleinheit mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Um die hierfür notwendige Elektronentransparenz zu erreichen, ist die Verwendung sehr dünner Proben mit einer Dicke um 100 nm notwendig. Aus diesem Grund ist nicht unmittelbar klar, dass die beobachteten Domänenkonfigurationen denen im „Bulk“-Material gleichen [147]. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf die mit $\approx 5 \mu\text{m}$ im Vergleich zu der genannten Dicke sehr große typische Kornabmessung von morphotropen PZT-Keramiken hingewiesen. Allerdings argumentieren Schmitt u. a. [124], dass die Ergebnisse von TEM-Untersuchungen qualitativ auf das Bulk-Material übertragen werden können. Für die folgenden Ausführungen wird das Zutreffen dieser Aussage vorausgesetzt.

Zunächst seien die TEM-Ergebnisse von Schönau u. a. [125], Schmitt u. a. [124], Theissmann u. a. [139] sowie Schierholz und Fuess [122] zusammengefasst. Auf der rhomboedrischen Seite der MPB werden bei relativ geringen Titananteilen von $x \approx 0,4$ keilförmige Domänen und fischgrätenartige Domänenkonfigurationen beobachtet. Bei Annäherung an die MPB entwickeln sich zunehmend unregelmäßige Domänenanordnungen und geschwungene Domänenwände. In den TEM-Bildern geht damit die Ausbildung eines körnigen Kontrasts innerhalb der (Mikro-)Domänen einher (siehe insbesondere [122]). Dieser wird offenbar von sogenannten Nanodomänen mit einer charakteristischen Abmessung von ungefähr 10 nm verursacht [2, 122]. Im Zusammensetzungsbereich zwischen $x \approx 0,45$ und $x \approx 0,46$ kommt es zu einem Übergang der Mikrodomänenkonfigurationen hin zu einer gestapelten Struktur, welche für tetragonale Materialien wie Barium-Titanat typisch ist. In diesem Übergangsbereich werden sehr komplizierte Domänenanordnungen und Domänenwandverläufe beobachtet. Typische Dicken der „tetragonalen“ Mikrodomänen sind $\approx 0,1 \dots 0,2 \mu\text{m}$. Innerhalb dieser Mikrodomänen findet sich eine untergeordnete lamellare Nanodomänenstruktur. Diese Nanodomänen besitzen eine maximale Dicke von $\approx 30 \text{ nm}$ bei $x \approx 0,46$. Eine weitere Erhöhung des Titananteils führt zu einer deutlicheren Ausprägung der tetragonalen Mikrodomänenstruktur und einer Verringerung der Größe der Nanodomänen. Letztere verschwinden schließlich bei $x \approx 0,48$.

Die Gitterverzerrung einer bestimmten ferroelektrischen Phase in Bezug zur kubischen Hochtemperaturphase kann durch einen Vergleich der Gitterparameter von beiden Pha-

sen ermittelt werden. Falls die Kenntnis von Volumendehnungen nicht notwendig ist, kann alternativ der Bezug zu einer fiktiven kubischen Einheitszelle mit dem Volumen der Einheitszelle der ferroelektrischen Phase erfolgen (siehe auch Abschnitt 4.1.2). Wenn die Ionenpositionen im Gitter bekannt sind, lassen sich auch Schlüsse hinsichtlich der Richtung des intrinsischen Dipols ziehen. Eine genaue Berechnung des intrinsischen Dipolmoments ist allerdings wegen des Vorhandenseins kovalenter Bindungsanteile nicht möglich.

Üblicherweise werden Röntgen- oder Neutronenstreuungsversuche zur Bestimmung der Gitterparameter von PZT durchgeführt. Diese Methoden führen i. Allg. auf gemittelte Werte für die Gitterparameter. Das entsprechende materielle Mittelungsvolumen hängt stark von der Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung und von den Eigenschaften der zu beobachtenden Struktur selbst ab [42, 146]. Daher kann im Falle des Vorliegens hierarchischer Domänenstrukturen nicht ohne Weiteres entschieden werden, ob die gemessenen Gitterparameter die Gitterverzerrung des Materials auf der Skala der Nanodomänen oder die nanodomänengemittelte Gitterverzerrung der Mikrodomänen beschreiben. Wang [146] zeigt, dass eine Anordnung rhomboedrischer Nanodomänen innerhalb von Mikrodomänen zur Beobachtung einer „mittleren“ monoklinen Phase führen kann. Deren Typ stimmt mit dem der in den Röntgenstreuungsexperimenten von Noheda u. a. [108–110] für morphotrope PZT-Keramiken identifizierten Phase überein. Aus diesem Grund gingen Schönau u. a. [125] ursprünglich von rhomboedrischer Symmetrie der Nanodomänen aus. Die Gitterparameter a_m , b_m und c_m der hieraus resultierenden mittleren monoklinen Phase unterliegen jedoch bestimmten Zwangsbedingungen [146]. Beispielsweise wird die Beziehung $(a_m + b_m)/2 = \sqrt{2}c_m$ vorhergesagt. Ferner sollte der Wert von $\sqrt{2}c_m$ zwischen b_m und a_m liegen. Während diese Bedingungen für $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (PMN-PT)-Relaxormaterialien mit sehr guter Näherung erfüllt sind [146], liegt für die im Falle von PZT durch Noheda u. a. [108–110] beobachtete monokline Phase eine deutliche Verletzung vor. Darüber hinaus finden Asada und Koyama [2], Schierholz u. a. [123] sowie Schierholz und Fuess [122] deutliche Hinweise auf das Vorliegen einer monoklinen Gitterverzerrung innerhalb von Nanodomänen mit Dicken von $\approx 10 \dots 30$ nm. Die Existenz einer „echten“ monoklinen Phase wird auch durch die Einkristallexperimente von Xie [148] bestätigt. Alle diese Resultate liefern starke Indizien, dass zumindest ein Teil der Nanodomänen eine monokline Gitterverzerrung aufweist. Allerdings schließt dies nicht aus, dass der Ausgang von Röntgen- und Neutronenstreuungsversuchen von im Zusammenhang mit Nanodomänen auftretenden Mittelungseffekten beeinflusst wird. In der Folge ist die Ableitung von Gitterparametern aus derartigen Experimenten mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten.

Die monokline Phase wird aufgrund des sogenannten „Polarisationsrotationsmechanismus“ von vielen Autoren als „Brücke“ zwischen der für zirkoniumreiche Zusammensetzungen vorliegenden rhomboedrischen Phase und der tetragonalen Phase bei titanreichen Zusammensetzungen angesehen (siehe z. B. Noheda u. a. [109, 110]). Dieser Mechanismus ist in Abb. 5.2 schematisch durch die Gestalt der rhomboedrischen, monoklinen und tetragonalen Einheitszellen sowie die zugehörigen Richtungen des intrinsischen Dipols dargestellt. Gemäß dem Polarisationsrotationsmechanismus rotiert das intrinsische Dipolmoment \mathbf{P}^{EZ} bei Überschreitung der MPB in der monoklinen Spiegelebene. Für zirkoniumreiche Zusammensetzungen auf der rhomboedrischen Seite ist der intrinsische Dipol in einer der $\langle 111 \rangle_c$ -Richtungen ausgerichtet. Bei Erhöhung des Titananteils kommt es zu einer Rotation hin zur Position des intrinsischen Dipols in der tetragonalen Einheitszelle. Dabei ist von besonderer Wichtigkeit, dass die rhomboedrische wie auch die tetragonale Einheitszelle für bestimmte Wahlen der monoklinen Gitterparameter a_m , b_m , c_m und β_m Sonderfälle

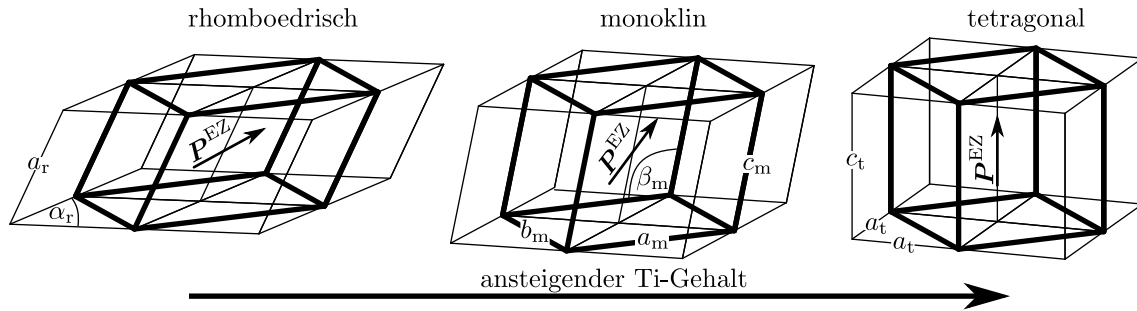


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der Veränderung der Einheitszellgestalt sowie der zugehörigen Richtung des intrinsischen Dipolmoments P^{EZ} für über die MPB hinweg ansteigenden Titangehalt (a_r, α_r : Gitterparameter der rhomboedrischen perowskitischen Einheitszelle; a_m, b_m, c_m, β_m : Gitterparameter der monoklinen perowskitischen Einheitszelle; a_t, c_t : Gitterparameter der tetragonalen perowskitischen Einheitszelle). Dünne Linien charakterisieren die Umrisse von vier perowskitischen Einheitszellen in der üblichen Anordnung (siehe auch Abb. 1.1) mit den Blei-Ionen auf den Ecken, während dicke Linien die Umrisse der monoklinen Einheitszelle kennzeichnen.

der monoklinen Einheitszelle sind. Auf diese Weise ist prinzipiell ein vollständig kontinuierlicher Übergang zwischen beiden Phasen denkbar. Die beschriebene Rotation des intrinsischen Dipols bei Überquerung der MPB wird von auf ab-initio-Verfahren basierenden Rechnungen von Bellaiche u. a. [12] bestätigt. Zum gleichen Schluss kommen Vanderbilt und Cohen [142] mit der phänomenologischen Devonshire-Theorie. Allerdings sagen Letztere eine Sprung-Diskontinuität bei der durch die Variation der chemischen Zusammensetzung getriebenen Rotation des intrinsischen Dipolmoments voraus. In ähnlicher Weise behaupten Kisi u. a. [76] auf Grundlage einer Kombination von Landau-Theorie und Symmetrieargumenten, dass die temperaturgetriebene Polarisationsrotation diskontinuierlich sein muss. Xie [148] findet aber in Erhitzungs-Experimenten mit Einkristallen keinen Hinweis hierauf.

Weitere Einblicke bzgl. der Struktur morphotroper PZT-Keramiken auf der atomaren Ebene erlauben die ab-initio-Rechnungen von Grinberg u. a. [45, 46]. Diese Autoren sagen für zirkoniumreiche Zusammensetzungen hochgradig ungeordnete Positionen der Blei-Ionen auf der Skala von Einheitszellen voraus, wobei die Mittelung über eine ausreichende Anzahl an Einheitszellen eine rhomboedrische Gitterverzerrung ergibt. Dieses Result steht im Einklang mit einer Reihe von experimentellen Beobachtungen [27, 41, 117, 149, 150]. Bei Annäherung an die MPB ergibt sich in den Rechnungen von Grinberg u. a. [45, 46] eine Verringerung der Unordnung und eine mittlere monokline Gitterverzerrung. Eine weitere Erhöhung des Titananteils führt zu einem weitgehenden Verschwinden der Unordnung und einer tetragonalen Gitterverzerrung. Folglich geht mit der Polarisationsrotation von der rhomboedrischen hin zur tetragonalen Phase eine Verringerung der Unordnung auf der Längenskala von Einheitszellen einher. Im Falle von $x = 0,47$ wird das Vorhandensein von Unordnung in den Ionenpositionen durch die experimentellen Untersuchungen von Baba-Kishi und Glazer [3] bestätigt. Aufgrund dieser Unordnung muss die Einheitszelle als ein fiktives Objekt aufgefasst werden, welches die „mittlere Gitterverzerrung“ und

„mittlere Periodizität“ der Gitterstruktur beschreibt. Die lokalen Ionenpositionen müssen aber nicht exakt mit den Ionenpositionen in dieser Einheitszelle übereinstimmen.

In den vorangegangenen Ausführungen wurden insbesondere die Eigenschaften der monoklinen Phase auf der Einheitszelebene behandelt. Im Folgenden werden die verschiedenen Varianten monokliner Einheitszellen, welche zur Existenz verschiedener Nanodomänen-Varianten führen, diskutiert. Vier Varianten der monoklinen Einheitszelle kann man sich als aus einer tetragonalen Einheitszelle mit intrinsischem Dipol in der $[001]_c$ -Richtung konstruiert denken. Hierzu ist diesem intrinsischen Dipolmoment lediglich eine Komponente in der $[110]_c$ -, $[1\bar{1}0]_c$ -, $[\bar{1}10]_c$ - bzw. $[\bar{1}\bar{1}0]_c$ -Richtung hinzuzufügen. Da sechs verschiedene tetragonale Einheitszellvarianten existieren, ergeben sich auf diese Weise 24 monokline Einheitszellvarianten. Falls die intrinsischen Dipolmomente dieser Varianten nahe der tetragonalen Richtungen angeordnet sind (d. h., die Zusatzkomponenten zum intrinsischen Dipolmoment sind klein), ist die Einführung von sechs verschiedenen Gruppen von monoklinen Varianten naheliegend. Jede dieser Gruppen enthält vier relativ ähnliche monokline Einheitszellen. Dabei ergibt eine Mittelung der intrinsischen Dipolmomente der vier monoklinen Einheitszellen einer Gruppe wieder ein intrinsisches Dipolmoment in einer tetragonalen Richtung (im obigen Beispiel mitteln sich die $[110]_c$ -, $[1\bar{1}0]_c$ -, $[\bar{1}10]_c$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]_c$ -Zusatzkomponenten heraus und der mittlere intrinsische Dipol zeigt in die $[001]_c$ -Richtung). Letzteres gilt in analoger Weise für die Gitterverzerrung. Eine vergleichbare Diskussion lässt sich ausgehend von einer rhomboedrischen Einheitszelle mit intrinsischem Dipol in der $[111]_c$ -Richtung führen. Aus dieser können drei monokline Varianten durch Hinzufügen von Dipolkomponenten in der $[100]_c$ -, $[010]_c$ - bzw. $[001]_c$ -Richtung gewonnen werden. Unter Berücksichtigung der acht vorhandenen rhomboedrischen Varianten ergibt dies ebenfalls die 24 monoklinen Varianten. Wenn die intrinsischen Dipolmomente nahe der rhomboedrischen Richtungen liegen, resultieren dann acht Gruppen aus jeweils drei monoklinen Varianten mit ähnlichen Einheitszellen. Eine Mittelung der intrinsischen Dipolmomente der drei monoklinen Einheitszellen einer Gruppe ergibt ein intrinsisches Dipolmoment in einer rhomboedrischen Richtung.

Die Anzahl an monoklinen Einheitszellvarianten fällt mit der Anzahl an möglichen Nanodomänenvarianten zusammen. Bisher wurde nicht angesprochen, wie sich diese Nanodomänenvarianten in Mikrodomänen anordnen. Glazer u. a. [42] diskutieren diese Frage im Detail. Diese Autoren gehen davon aus, dass die Nanodomänen Anordnungen bilden, welche auf der titanreichen Seite der MPB eine mittlere tetragonale Gitterverzerrung der Mikrodomänen ergeben, während auf der zirkoniumreichen Seite eine mittlere rhomboedrische Gitterverzerrung vorliegt. Dies führt unmittelbar auf die Vorstellung, dass jede Mikrodomäne zu gleichen Volumenanteilen aus den verschiedenen Nanodomänenvarianten einer der oben eingeführten Gruppen besteht. Auf der titanreichen Seite der MPB ergeben sich so sechs Mikrodomänenvarianten mit mittlerer tetragonaler Gitterverzerrung. Analog sind auf der zirkoniumreichen Seite der MPB acht rhomboedrischen Mikrodomänenvarianten mit mittlerer rhomboedrischer Gitterverzerrung vorhanden. Glazer u. a. [42] vermuten sogar für weit von der MPB entfernte Zusammensetzungen eine auf der Nanoskala monokline Gitterverzerrung. Diese Autoren erklären die Ergebnisse von Röntgenstreuungsversuchen durch das Anwachsen der Nanodomängengröße bei Annäherung an die MPB: Für Zusammensetzungen in einiger Entfernung von der MPB sind die Nanodomänenstrukturen zu klein, um in den Experimenten aufgelöst zu werden, wodurch nur die mittlere tetragonale oder rhomboedrische Gitterverzerrung sichtbar wird; nahe an der MPB haben die Nanodomänen eine ausreichende Größe erreicht, sodass ihre tatsäch-

liche monokline Gitterverzerrung in hochauflösenden Röntgenstreuungsversuchen zutage tritt. Der Vorschlag von Glazer u. a. [42] ist vor allem deshalb interessant, weil auf der Nanoskala keine Phasentransformationen bei Überquerung der MPB durch Variation der chemischen Zusammensetzung auftreten. Es ist allerdings anzumerken, dass Schmitt u. a. [124] Nanodomänen nur im Bereich $0,45 \lesssim x \lesssim 0,48$ beobachten. Ferner sind die kleinsten Abmessungen der Nanodomänen bei $x \approx 0,45$ und $x \approx 0,48$ auf ≈ 5 nm abgefallen. Dies entspricht ungefähr zehn Einheitszellen. In Anbetracht der angesprochenen Unordnung auf der Einheitszelebene erscheint es unzulässig, den Begriff „Domäne“ im Sinne eines materiellen Gebiets mit homogenen Materialeigenschaften für noch kleinere Strukturen zu verwenden. Vielmehr ist es naheliegender, die in einiger Entfernung von der MPB vorliegenden Phasen als tetragonal bzw. rhomboedrisch zu bezeichnen, wobei der Grad an Unordnung ein besonderes Charakteristikum dieser Phasen ist. Es sei in diesem Zusammenhang auch darauf hingewiesen, dass die kontinuumsmechanische Betrachtungsweise bei den angesprochenen kleinsten Nanodomänen-Abmessungen an ihre Zulässigkeitsgrenze stößt.

Die den weiteren Ausführungen zugrunde liegende Vorstellung der Mikrostruktur morphotroper PZT-Keramiken wird an dieser Stelle nochmals kurz zusammengefasst. Bei Annäherung an die MPB von der zirkoniumreichen Seite entwickeln sich Nanodomänen innerhalb der Mikrodomänen. Die Größe dieser Nanodomänen steigt bis zu einer bestimmten Zusammensetzung hin an. Bei weiterer Erhöhung des Titangehalts sinkt sie wieder ab bis die Nanodomänen schließlich verschwinden. Der Vorgang des Erscheinens, Wachsens, Schrumpfens und Verschwindens der Nanodomänen wird von einer Rotation des intrinsischen Dipolmoments in der monoklinen Spiegelebene von der rhomboedrischen hin zur tetragonalen Position begleitet. Damit geht auch eine Veränderung der Mikrodomänenstruktur von für rhomboedrische Materialien typischen Anordnungen zu tetragonalen Anordnungen einher. Eine rhomboedrisch geartete Mikrodomänenvariante wird als aus drei Nanodomänenvarianten zusammengesetzt aufgefasst; und für tetragonal geartete Mikrodomänenvarianten wird eine Zusammensetzung aus vier Nanodomänenvarianten angenommen.

5.2.2. Einfluss elektrischer Felder und mechanischer Spannungen

Die vorausgegangene Diskussion deutet auf verschiedene Mechanismen hin, mit denen das Material auf äußere elektrische Felder und/oder mechanische Spannungen reagieren kann.

Mikrodomänen-Umklappen

Wie auch in anderen Ferroelektrika (beispielsweise Barium-Titanat) ist eine Veränderung der Domänenstruktur durch Mikrodomänenwandbewegung und Mikrodomänenneubildung innerhalb existierender Mikrodomänen denkbar. Obwohl oberhalb von 0 K grundsätzlich die Möglichkeit eines gewissen Ausmaßes von reversibler Mikrodomänenwandbewegung besteht [151, 152], ist Mikrodomänen-Umklappen als weitgehend irreversibel anzusehen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich rhomboedrische Mikrodomänenstrukturen innerhalb tetragonaler ausbilden und umkehrt. Schierholz und Fuess [122] berichten z. B. von einem tetragonalen Einschluss in einer rhomboedrischen Matrix. Bei dieser Beobachtung scheint es sich allerdings um einen Einzelfall zu handeln, sodass von einer Berücksichtigung in den weiteren Ausführungen

abgesehen wird.

Polarisationsrotation

Sowohl Fu und Cohen [34] als auch Bellaiche u. a. [12] zeigen in theoretischen Rechnungen, dass aus dem beschriebenen Polarisationsrotationsmechanismus eine sehr große piezoelektrische Kopplung resultiert. Ähnlich wie Temperatur- oder Zusammensetzungsänderungen verursachen dabei elektrische Felder und/oder mechanische Spannungen eine Rotation des intrinsischen Dipolmoments in der monoklinen Spiegelebene. Es sei betont, dass diese feldinduzierte Polarisationsrotation ein Effekt ist, welcher nicht mit Änderungen der Domänenstruktur einhergeht.

Für morphotrope PZT-Keramiken wird erwartet, dass die Polarisationsrotation durch eine sehr „flache“ Energielandschaft begünstigt wird. Daher reichen vergleichsweise geringe elektrische Felder und mechanische Spannungen aus, um signifikante Polarisationsrotationsbeiträge sowie Gestaltänderungen der Einheitszelle hervorzurufen. In der Folge ist der Polarisationsrotationsmechanismus innerhalb von Nanodomänen mit einer besonders starken piezoelektrischen Kopplung bei Wirkung lokaler elektrischer Felder senkrecht zur intrinsischen Dipolrichtung verbunden. Der Polarisationsrotationsmechanismus lässt aber nicht nur eine ausgeprägte Piezoelektrizität, sondern auch eine ungewöhnlich hohe mechanische Nachgiebigkeit und elektrische Permittivität in bestimmten Moden erwarten.

Weiterhin ist anzumerken, dass der Vorgang der Polarisationsrotation nicht zwingend an die Existenz von Nanodomänen gebunden ist, also auch für Zusammensetzungen in einiger Entfernung von der MPB auftreten kann.

Nanodomänen-Umklappen

Elektrische und/oder mechanische Lasten können auch eine Änderung der Nanodomänenstruktur durch Umklappprozesse innerhalb der einzelnen Mikrodomänen verursachen. Diese Möglichkeit wird von Phelan u. a. [114] angesprochen und von Theissmann u. a. [139] experimentell nachgewiesen. Infolge der Aufbringung äußerer Lasten kommt es im Rahmen des Nanodomänen-Umklappens zur Bevorzugung bestimmter Nanodomänenvarianten. Damit geht eine Abweichung der mittleren Gitterverzerrung der Mikrodomänen vom tetragonalen oder rhomboedrischen Ausgangszustand einher.

Während es plausibel erscheint, dass (kontinuierliche) Polarisationsrotation reversibel ist, kann dies für das Nanodomänen-Umklappen nicht sofort gesagt werden. Allerdings ist gemäß den Ausführungen von Jin u. a. [69] zu erwarten, dass Umklappen zwischen Nanodomänen aufgrund der durch die bloße Anwesenheit von Nanodomänen implizierten geringen Nanodomänenwandenergien fast vollständig reversibel ist. Basierend auf dieser Annahme konnte die von Park und Shrout [112] beobachtete außergewöhnlich große piezoelektrische Kopplung von $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (PZN-PT)- und $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (PMN-PT)-Einkristallen schlüssig erklärt werden [69, 70, 144–146]. Obwohl diese Materialien aller Wahrscheinlichkeit nach aus tetragonalen bzw. rhomboedrischen Nanodomänen bestehen, sollte die Annahme der Reversibilität von Nanodomänen-Umklappprozessen auf monokline Nanodomänen übertragbar sein. Dementsprechend wird im Folgenden davon ausgegangen, dass auch das Nanodomänen-Umklappen ein reversibler Vorgang ist. Damit resultieren aus Nanodomänen-Umklappprozessen Beiträge zur makroskopischen Piezoelektrizität, Nachgiebigkeit und Permittivität. Es erscheint denkbar, dass dies die von verschiedenen Autoren [87, 126, 160] experimentell

beobachtete Abhängigkeit dieser Materialeigenschaften von der Lasthöhe und -geschichte erklärt. Ein in diesem Zusammenhang besonders interessanter Effekt ist die starke Verringerung der mechanischen Nachgiebigkeit bei hohen mechanischen Druckspannungen [160]. Dies steht im Einklang mit der Annahme eines Beitrages von Nanodomänen-Umklappvorgängen zur mechanischen Nachgiebigkeit, da dieser Effekt nur bei geringen Lasten zu erwarten ist. Bei hohen Lasten dürften die Umklappprozesse dagegen einen Sättigungszustand erreicht haben.

Theissmann u. a. [139] beobachten in TEM-Experimenten eine ausgeprägte Veränderung der Nanodomänenstruktur unter der Wirkung elektrischer Felder, während kaum eine Reaktion der Mikrodomänenstruktur festgestellt wird. Dies bestätigt zum einen das Auftreten von Nanodomänen-Umklappen. Zum anderen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Barriere für das Umklappen der Nanodomänen deutlich geringer als die Barriere für das Umklappen der Mikrodomänen ist. Letzteres ist ein Indiz dafür, dass Nanodomänen-Umklappen im Vergleich zu Mikrodomänen-Umklappen mit guter Näherung als reversibel angesehen werden kann.

Experimentelle Hinweise auf Polarisationsrotation und Nanodomänen-Umklappen aus Streuungsexperimenten

Aus einer Reihe von Röntgen- und Neutronenstreuungsversuchen lassen sich weitere Hinweise auf das Vorliegen von Polarisationsrotationseffekt und Nanodomänen-Umklappen ableiten. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Auswirkungen beider Effekte bezüglich der Änderung der mittleren Verzerrung und Polarisation einer Mikrodomäne wahrscheinlich sehr ähnlich sind. Deshalb dürften sie in Röntgen- und Neutronenstreuungsversuchen in vielen Fällen schwer unterscheidbar sein. Dieser Bemerkung trifft insbesondere bei Vorliegen sehr kleiner, durch die Messverfahren nicht auflösbarer Nanodomänenstrukturen zu.

Guo u. a. [47] führen Röntgenstreuungsversuche sowohl mit in-situ aufgebrachtem elektrischen Feld als auch mit gepolten und ungepolten Keramiken durch. Hierbei zeigt sich, dass (auf der mit dem Messverfahren assoziierten Betrachtungsskala) eine sehr große piezoelektrische Kopplung normal zur Richtung des intrinsischen Dipolomentes vorhanden ist. Dieses Resultat ist sowohl mit dem Polarisationsrotationsmechanismus als auch mit Nanodomänen-Umklappen vereinbar. Hinterstein u. a. [55, 57, 58] führen Röntgenstreuungsversuche mit in-situ aufgebrachtem elektrischen Feld durch. Dabei werden die Nanodomänenstrukturen entsprechend einem Vorschlag von Hinterstein u. a. [59] in Form einer mit der tetragonalen Phase koexistierenden monoklinen „Modellphase“ im für die Rietveld-Methode verwendeten Strukturmodell berücksichtigt. Diese Modellphase spiegelt das Zusammenspiel der Nanodomänenstruktur des Materials mit den Auflösungsgrenzen des Messverfahrens wider. In der Auswertung der Versuche werden mit der Änderung des elektrischen Feldes einhergehende ausgeprägte Änderungen sowohl des Volumenanteils als auch der Gitterparameter der Modellphase beobachtet. Dies deutet auf signifikante Änderungen der Nanostruktur hin, wie sie im Rahmen von Polarisationsrotation und Nanodomänen-Umklappen zweifelsfrei auftreten. Bei der Analyse von Neutronenstreuungsversuchen ersetzen Hinterstein u. a. [56] die monokline durch eine rhomboedrische Modellphase. Mit diesem Strukturmodell wird eine weitgehend reversible, durch Polarisationsrotation realisierte Transformation zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase beobachtet. Ferner wird geschlussfolgert, dass die Polarisationsrotation für einen Großteil

des makroskopischen piezoelektrischen Effekts verantwortlich ist. Wie schon angesprochen, erscheint die Unterscheidung zwischen Polarisationsrotation und Nanodomänen-Umklappen aber schwierig.

Zusammenfassung

Zusammenfassend werden die folgenden Mechanismen identifiziert, mit denen das Material auf äußere Lasten reagieren kann:

- irreversibles Mikrodomänen-Umklappen,
- reversible Polarisationsrotation,
- weitgehend reversibles Nanodomänen-Umklappen.

5.3. Modifikation des hybriden Modells für morphotrope PZT-Keramiken

Im Weiteren wird der gegenwärtige Kenntnisstand bzgl. der Mikrostruktur von morphotropen PZT-Keramiken verwertet, um das hybride Modell zu modifizieren. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Literaturergebnisse *benutzt* werden. Selbstverständlich ist dabei (wie teilweise schon geschehen) ein gewisses Maß an Interpretation notwendig, um ein Abstraktionsniveau zu erreichen, welches der Modellierung zugänglich ist. Grundsätzlich soll aber von einer Bewertung der gegenwärtigen Meinung in der Materialwissenschaft abgesehen werden. Sollten sich neue Erkenntnisse bzgl. der Mikrostruktur morphotroper PZT-Keramiken ergeben, sind ggf. weitere Modifikationen am hybriden Modell notwendig.

5.3.1. Annahmen und Vereinfachungen

Zur Modellierung des Beispiel-Materials PIC151 werden eine Reihe an Annahmen getroffen. Ziel dieser ist eine Vereinfachung des sehr komplexen mikrostrukturellen Problems auf eine Ebene, welche eine Modellierung mit vertretbarem Aufwand ermöglicht und dennoch die als maßgeblich erachteten physikalischen Effekte erfasst. Eine weitere Zielstellung besteht darin, die Anzahl der nicht eindeutig aus Versuchen bestimmbar Anpassungsparameter im Modell so gering wie möglich zu halten. Daraus leiten sich die folgenden Zusatzannahmen und Modifikationen für das bereits bestehende hybride Materialmodell ab:

1. Aufgrund seines eher „tetragonalen Charakters“ (siehe Abschnitt 5.1) wird eine tetragonale Mikrodomänenstruktur mit untergeordneten monoklinen Nanodomänen für PIC151 angenommen. Alle weiteren Betrachtungen werden der Übersichtlichkeit halber für diesen speziellen Fall durchgeführt. Grundsätzlich kann aber mit völlig analogem Vorgehen ein auf rhomboedrischen Mikrodomänen basierendes Materialmodell gewonnen werden. Im Gegensatz dazu erscheint es zum gegenwärtigen Zeitpunkt nahezu unmöglich, die sehr komplizierte Mikrostruktur von morphotropen PZT-Keramiken mit Zusammensetzungen genau an der MPB zu berücksichtigen, für welche weder eine tetragonale noch eine rhomboedrische Mikrodomänenstruktur

- identifizierbar ist. Dies dürfte aber keine drastische Einschränkung sein, da die makroskopische Materialantwort von PZT-Keramiken mit Zusammensetzungen an der MPB sehr ähnlich der von Materialien mit Zusammensetzungen geringfügig neben der MPB ist (siehe z. B. Kungl u. a. [80]).
2. Jeder tetragonalen Mikrodomänenvariante werden vier monokline Nanodomänenvarianten zugeordnet. Es wird davon ausgegangen, dass der Volumenanteil einer tetragonalen Mikrodomänenvariante in einem Korn der Summe der Volumenanteile der zugeordneten monoklinen Varianten entspricht. D. h., die Mikrodomänen sind vollständig aus Nanodomänen zusammengesetzt. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass Hinterstein u. a. [58] bei der Auswertung von mit PIC151 durchgeführten Röntgenstreuungsversuchen mit der Rietveld-Methode einen Phasenanteil der mit Nanostrukturen assoziierten monoklinen „Modellphase“ (siehe auch die Beschreibung in Abschnitt 5.2.2) von 55...75 % während eines bipolaren Lastzyklus feststellen. In diesen Werten sind etwaige durch die Messmethode als mittlere tetragonale Phase wahrgenommene monokline Phasenanteile noch nicht enthalten.
 3. Für die getemperte Keramik (Ausgangszustand des Materials) wird von der Gleichberechtigung aller einer Mikrodomäne zugeordneten Nanodomänenvarianten ausgegangen. In diesem Fall können die Mikrodomänenvarianten im Mittel mit tetragonaler Symmetrie assoziiert werden. Aus diesem Aspekt leitet sich auch die schon benutzte Bezeichnung „tetragonale Mikrodomäne“ ab. Wenn im Folgenden die Begriffe 90°-Umkappen und 180°-Umkappen verwendet werden, wird ebenfalls Bezug auf diese mittlere tetragonale Symmetrie der Mikrodomänen im getemperten Zustand genommen. Sobald aufgrund der Wirkung von elektrischen und/oder mechanischen Lasten die Gleichberechtigung der Nanodomänenvarianten innerhalb der Mikrodomänen verloren geht, liegt i. Allg. keine mittlere tetragonale Symmetrie der Mikrodomänenvarianten mehr vor.
 4. Es kann, genau wie in der in Kapitel 4 durchgeführten Modellierung von Barium-Titanat, ein irreversibles Umklappen zwischen den tetragonalen Mikrodomänenvarianten erfolgen. Die zugehörigen Umklappbarrieren werden vereinfachend als unabhängig von der Nanodomänenzusammensetzung der einzelnen Mikrodomänenvarianten angesetzt. Eine Unterscheidung von 90°- und 180°-Umkappen ist prinzipiell möglich. Weiterhin können die einer Mikrodomäne zugeordneten Nanodomänenvarianten ineinander umklappen. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 5.2.2 wird das Umklappen zwischen Nanodomänen als vollständig reversibel modelliert. Nichtsdestotrotz finden die Beiträge von Nanodomänen-Umkappen in der Änderung der makroskopischen remanenten Verzerrung und remanenten Polarisation Berücksichtigung. Der Begriff „remanent“ kann also nicht mehr ohne Einschränkungen im Sinne von „bleibend“ interpretiert werden. Weiterhin ist anzumerken, dass Wegunabhängigkeit der Nanodomänen-Umklappprozesse vorausgesetzt wird. Dies ist in dem Sinne zu verstehen, dass es im Falle festgehaltener Volumenanteile der Mikrodomänenvarianten keine Rolle spielt, welche genauen Umklappprozesse die Volumenanteile der Nanodomänenvarianten verändern. D. h., nur das Endresultat in Form der Änderungsraten der Volumenanteile der Nanodomänenvarianten ist in diesem Fall relevant.

5. Der Polarisationsrotationseffekt wird nicht explizit in die Modellierung einbezogen. Die Gründe hierfür sind vielfältig: i) Polarisationsrotation und Nanodomänen-Umklappen überlagern sich und äußern sich vermutlich auf makroskopischer Ebene ähnlich. Daher würde die Berücksichtigung beider Effekte in der Modellierung mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Schwierigkeiten bei der Identifikation eindeutiger Materialparameter führen. ii) Es wird eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten unter Vernachlässigung des Polarisationsrotationseffekts erzielt. Dies könnte mit der Möglichkeit zusammenhängen, die Polarisationsrotation implizit durch die Wahl „effektiver“ spontaner Größen für die monoklinen Nanodomänenvarianten zu berücksichtigen. iii) Teilweise kann der makroskopische Einfluss der Polarisationsrotation in den linearen Moduln Berücksichtigung finden, da diese das Materialverhalten bei Sättigung der Umklappprozesse (also bei sehr hohen Lasten) beschreiben. iv) Es resultiert eine deutliche Vereinfachung des Modells sowie Reduktion des Rechenaufwandes.

5.3.2. Modifikationen von Kinematik und freier Helmholtzenergiedichte

Aus den vorstehend getroffenen Annahmen ergeben sich eine Reihe von Modifikationen am hybriden Modell, die im Folgenden in Gleichungsform gebracht werden.

Kinematik

Wie bereits angesprochen, setzt sich der Volumenanteil einer tetragonalen Mikrodomänenvariante vollständig aus den Volumenanteilen von vier monoklinen Nanodomänenvarianten zusammen. Wegen dieses Zusammenhangs sind nur die Volumenanteile der $\alpha = 1 \dots 24$ vorhandenen monoklinen Nanodomänenvarianten unabhängige innere Variablenfunktionen. Um die Zuordnung der monoklinen Nanodomänenvarianten zu den Mikrodomänenvarianten zu verdeutlichen, wird die Schreibweise

$$q^\alpha = q^{6(\omega-1)+\rho} = q^{[\omega,\rho]} \quad (5.1)$$

vereinbart ($[\omega,\rho]$ wird also als Kurzschreibweise für $6(\omega - 1) + \rho$ verwendet). Hierbei bezeichnet $\omega = 1 \dots 6$ die jeweilige tetragonale Mikrodomänenvariante und $\rho = 1 \dots 4$ sind die zugeordneten monoklinen Nanodomänenvarianten. So ist beispielsweise $q^{[3,2]}$ der auf das Gesamtkornvolumen bezogene Volumenanteil der zweiten monoklinen Nanodomänenvariante innerhalb der dritten tetragonalen Mikrodomänenvariante. Zusätzlich werden die „abhängigen“ inneren Variablenfunktionen \tilde{q}^ω gemäß

$$\tilde{q}^\omega = \sum_{\rho=1}^4 q^{[\omega,\rho]} \quad (5.2)$$

als Hilfsgrößen eingeführt. Diese charakterisieren die Volumenanteile der tetragonalen Mikrodomänenvarianten. Es existieren $\xi = 1 \dots N^{\text{S,irr}}$ irreversible Umklappprozesse zwischen den Mikrodomänenvarianten. Im Fall ausschließlicher Berücksichtigung von 90°-Umklappen gilt $N^{\text{S,irr}} = 12$ und für 90°- und 180°-Umklappen gilt $N^{\text{S,irr}} = 15$. Der Zusammenhang zwischen den irreversiblen Umklappraten $f^{\xi,\text{irr}}$ (siehe Abschnitt 2.1.4 für

die Erklärung der Bezeichnungsweise) und den Änderungsraten der Volumenanteile der Mikrodomänenvarianten ist durch

$$\dot{q}^\omega = \sum_{\xi=1}^{N^{\text{S,irr}}} \tilde{A}^{\omega\xi} f^\xi \quad (5.3)$$

gegeben. Dabei ist die Bedeutung dieser Gleichung völlig analog zu (2.7). Demzufolge beschreiben die Einträge $\tilde{A}^{\omega\xi}$ der „Mikrodomänen-Konnektivitätsmatrix“ $\tilde{\underline{A}}$ die Auswirkung der Umklappraten $f^{\xi,\text{irr}}$ auf die Volumenanteile der Mikrodomänenvarianten. Unter Verwendung von (5.2) kann aus (5.3) der Zusammenhang

$$\dot{q}^{[\omega,1]} = \sum_{\xi=1}^{N^{\text{S,irr}}} \tilde{A}^{\omega\xi} f^\xi - \dot{q}^{[\omega,2]} - \dot{q}^{[\omega,3]} - \dot{q}^{[\omega,4]} \quad (5.4)$$

abgeleitet werden. Damit reicht die Kenntnis der irreversiblen Umklappraten $f^{\xi,\text{irr}}$ sowie der Raten $\dot{q}^{[\omega,2]}$, $\dot{q}^{[\omega,3]}$ und $\dot{q}^{[\omega,4]}$ aus, um die Änderung aller inneren Variablenfunktionen zu beschreiben. Weiterhin ist auch die Dissipationsleistungsdichte eindeutig durch die Umklappraten $f^{\xi,\text{irr}}$ bestimmt, da keine weiteren irreversiblen Umklappprozesse auftreten. Unter Verwendung der formalen Definition

$$\begin{aligned} f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+1} &= \dot{q}^{[\omega,2]} \\ f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+2} &= \dot{q}^{[\omega,3]} \\ f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+3} &= \dot{q}^{[\omega,4]} \end{aligned} \quad (5.5)$$

folgt mit (5.4) der Gleichungssatz

$$\begin{aligned} \dot{q}^{[\omega,1]} &= \sum_{\xi=1}^{N^{\text{S,irr}}} \tilde{A}^{\omega\xi} f^\xi - f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+1} - f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+2} - f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+3} \\ \dot{q}^{[\omega,2]} &= f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+1} \\ \dot{q}^{[\omega,3]} &= f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+2} \\ \dot{q}^{[\omega,4]} &= f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+3}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Dabei entsprechen die Größen $f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+1}$, $f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+2}$, $f^{N^{\text{S,irr}}+3(\omega-1)+3}$ den Umklappraten der reversiblen Umklappprozesse $\xi = (N^{\text{S,irr}} + 1) \dots (N^{\text{S,irr}} + N^{\text{S,rev}})$. Diese beschreiben die reversible Änderung der Nanodomänenanteile innerhalb der Mikrodomänen. Im hier vorliegenden Fall gilt $N^{\text{S,rev}} = 18$. Aus einem Vergleich von (5.6) mit (2.7) lassen sich leicht die Einträge der Konnektivitätsmatrix $A^{[\omega,\rho]\xi}$ ablesen. Eine Übersicht über die Umklappprozesse (ohne 180°-Umklappen) ist in Tab. 5.2 gegeben. Der Zusammenhang zwischen der einer Mikrodomänenvariante zugeordneten Nummer ω und der Richtung des zugehörigen (mittleren) spontanen Polarisationsvektors des Referenzkorns im getemperten Zustand entspricht dabei hier und im Folgenden der für Barium-Titanat verwendeten Konvention, siehe Abschnitt 4.1.2. Der Gleichungssatz (5.6) kann so interpretiert werden, dass die Umklappprozesse $\xi = 1 \dots N^{\text{S,irr}}$ mit irreversiblen Umklappen zwischen den Nanodomänenvarianten $\rho = 1$ der verschiedenen Mikrodomänenvarianten

assoziiert sind. Die weiteren Umklappprozesse $\xi = N^{\text{S,irr}} + 1 \dots N^{\text{S,irr}} + N^{\text{S,rev}}$ beschreiben dagegen reversible Umklappprozesse zwischen den Nanodomänenvarianten $\rho = 1$ und $\rho = 2$, $\rho = 1$ und $\rho = 3$ sowie $\rho = 1$ und $\rho = 4$ der verschiedenen Mikrodomänenvarianten. Es sei angemerkt, dass die scheinbar ungleiche Behandlung der Nanodomänenvarianten in Gleichungssatz (5.6) tatsächlich nicht vorhanden ist. Diese Aussage trifft auch auf die diskretisierte Version des hybriden Modells zu und folgt aus der vorausgesetzten Wegunabhängigkeitseigenschaft der Nanodomänen-Umklappprozesse. Prinzipiell sind viele den Gleichungen (5.6) äquivalente Gleichungssätze denkbar.

Freie Helmholtzenergiedichte

Der für Barium-Titanat verwendete Ansatz (4.6) für den Integranden ψ^q wird um einen Term zur Berücksichtigung von mit den Nanodomänen verbundenen Beiträgen zur freien Helmholtzenergiedichte erweitert. Dabei wird genau wie für die Mikrodomänen davon ausgegangen, dass der Zustand gleicher Volumenanteile aller einer Mikrodomäne zugeordneten Nanodomänenvarianten energetisch bevorteilt ist. Unter Annahme eines linearen Verfestigungsverhaltens (bei „festgehaltenen“ Volumenanteilen der Mikrodomänen) ergibt sich der Ansatz

$$\psi^q = \frac{C^q}{2} \sum_{\omega=1}^6 (\tilde{q}^\omega - \tilde{q}^{\omega,0})^2 + \sum_{\omega=1}^6 \tilde{q}^\omega \left[\frac{C^m}{2} \sum_{\rho=1}^4 \left(\frac{q^{[\omega,\rho]}}{\tilde{q}^\omega} - \frac{1}{4} \right)^2 \right]. \quad (5.7)$$

Dabei entspricht der erste Anteil Gleichung (4.6). Für die Volumenanteile der Mikrodomänenvarianten im getemperten Ausgangszustand wird wie für Barium-Titanat $\tilde{q}^{\omega,0} = 1/6$ gesetzt. Im zweiten Anteil der rechten Seite von (5.7) ist $C^m > 0$ ein mit den Nanodomänen assoziierter Verfestigungsparameter. Im rund eingeklammerten Term stellen die Größen $q^{[\omega,\rho]}/\tilde{q}^\omega$ die auf das Mikrodomänenvolumen bezogenen Volumenanteile der Nanodomänenvarianten dar. Wenn diese für alle vier Nanodomänenvarianten innerhalb einer Mikrodomänenvariante $1/4$ betragen, verschwindet der Energiebeitrag der Nanodomänen. Andernfalls entsteht ein positiver Energiebeitrag, welcher mit größerer „Entfernung“ vom gleichberechtigten Nanodomänenzustand ansteigt. Da der eckig eingeklammerte Term einen auf das Mikrodomänenvolumen bezogenen Energiebeitrag darstellt, ist eine Wichtung mit \tilde{q}^ω notwendig, um wieder den notwendigen Bezug zum Kornvolumen herzustellen. Auch für den Ansatz (5.7) kann positive Definitheit bzgl. den inneren Variablenfunktionen $q^{[\omega,\rho]}$ gezeigt werden.

5.4. Identifikation von Parametern

Die Bestimmung von Materialparametern für PIC151 erweist sich im Vergleich zu Barium-Titanat (siehe Abschnitt 4.1) als deutlich schwieriger. Dies liegt einerseits an der gestiegenen Komplexität des modifizierten hybriden Materialmodells und andererseits an einem Mangel geeigneter Einkristalldaten. Um dennoch zu einem Materialparametersatz zu gelangen, wird in zwei Schritten vorgegangen: 1) Ermittlung eines ersten „groben“ Parametersatzes und 2) „Fein-Anpassung“ an die experimentell von Zhou [153] aufgenommene Materialantwort (Polarisationshysteresese, Schmetterlingskurve, Kompressionshysteresese) durch systematische Variation der Materialparameter. Beide Parametersätze sind in Tab.

Tabelle 5.2.: Umklappprozesse mit beteiligten Domänenvarianten und Umklapptyp (nur irreversibles 90°-Umklappen berücksichtigt). Die zweite Tabellenspalte („erste Domänenvariante“) gibt die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{[\omega,\rho]\xi}$ an, in der in der Matrixspalte ξ (aus der ersten Tabellenspalte abzulesen) der Wert -1 auftritt. Analog gibt die dritte Tabellenspalte („zweite Domänenvariante“) die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{[\omega,\rho]\xi}$ an, in der in der entsprechenden Matrixspalte ξ der Wert 1 auftritt. Alle anderen Einträge der Konnektivitätsmatrix sind 0 .

| ξ | erste Domänenvariante | zweite Domänenvariante | Umklapptyp |
|-------|-----------------------|------------------------|-------------------|
| 1 | [1,1] | [2,1] | irreversibel, 90° |
| 2 | [1,1] | [3,1] | irreversibel, 90° |
| 3 | [1,1] | [5,1] | irreversibel, 90° |
| 4 | [1,1] | [6,1] | irreversibel, 90° |
| 5 | [2,1] | [3,1] | irreversibel, 90° |
| 6 | [2,1] | [4,1] | irreversibel, 90° |
| 7 | [2,1] | [6,1] | irreversibel, 90° |
| 8 | [3,1] | [4,1] | irreversibel, 90° |
| 9 | [3,1] | [5,1] | irreversibel, 90° |
| 10 | [4,1] | [5,1] | irreversibel, 90° |
| 11 | [4,1] | [6,1] | irreversibel, 90° |
| 12 | [5,1] | [6,1] | irreversibel, 90° |
| 13 | [1,1] | [1,2] | reversibel |
| 14 | [1,1] | [1,3] | reversibel |
| 15 | [1,1] | [1,4] | reversibel |
| 16 | [2,1] | [2,2] | reversibel |
| 17 | [2,1] | [2,3] | reversibel |
| 18 | [2,1] | [2,4] | reversibel |
| 19 | [3,1] | [3,2] | reversibel |
| 20 | [3,1] | [3,3] | reversibel |
| 21 | [3,1] | [3,4] | reversibel |
| 22 | [4,1] | [4,2] | reversibel |
| 23 | [4,1] | [4,3] | reversibel |
| 24 | [4,1] | [4,4] | reversibel |
| 25 | [5,1] | [5,2] | reversibel |
| 26 | [5,1] | [5,3] | reversibel |
| 27 | [5,1] | [5,4] | reversibel |
| 28 | [6,1] | [6,2] | reversibel |
| 29 | [6,1] | [6,3] | reversibel |
| 30 | [6,1] | [6,4] | reversibel |

Tabelle 5.3.: „Grob“- und „fein“-angepasster Materialparametersatz für PIC151 für das modifizierte hybride Modell.

| Parameter | Wert „grob“ | Wert „fein“ | Einheit |
|-----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $q^{[\omega,\rho],0}$ | 1/24 | 1/24 | — |
| $\varepsilon^{S,t}$ | 0,55 % | 0,68 % | — |
| $P^{S,t}$ | 0,5 | 0,5 | C/m ² |
| $\gamma^{S,m}$ | 0,32 | 0,42 | ° |
| $P^{S,m}$ | 0,13 | 0,1 | C/m ² |
| P_0 | 0,475 | 0,46 | C/m ² |
| Y | 144 | 144 | GPa |
| ν | 0,31 | 0,31 | — |
| d_{33} | 250 | 250 | pm/V |
| d_{31} | −110 | −110 | pm/V |
| κ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | F/m |
| n | 1,25 | 1,25 | — |
| η^{180} | ∞ | ∞ | mJ/mm ³ |
| η^{90} | 0,825 | 0,825 | mJ/mm ³ |
| C^q | 0,325 | 0,025 | mJ/mm ³ |
| C^m | 0,15 | 0,325 | mJ/mm ³ |
| γ | 0,6 | 0,5 | — |
| μ | $5 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | mJ/mm ³ |

5.3 zusammengestellt. Das Vorgehen zu deren Bestimmung ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.

5.4.1. „Grob-Anpassung“

Volumenanteile der Domänenvarianten zur Zeit $t = t_0$

Zur Zeit $t = t_0$ wird von einer Gleichberechtigung aller 24 Nanodomänenvarianten ausgegangen. D. h., es gilt $q^{[\omega,\rho],0} = 1/N^Q = 1/24$.

Spontaner Polarisationsvektor und spontaner Verzerrungstensor

Zur Bestimmung der spontanen Größen werden zunächst die sechs in Abschnitt 4.1.2 eingeführten Vektoren $\mathbf{n}^{\text{ref},\alpha}$ in $\tilde{\mathbf{n}}^{\text{ref},\omega}$ umbenannt. Letztere geben nun die mittlere spontane Polarisationsrichtung der tetragonalen Mikrodomänenvarianten des Referenzkorns im getemperten Zustand an. Ferner werden die für festes ω senkrecht auf $\tilde{\mathbf{n}}^{\text{ref},\omega}$ stehenden Einheitsvektoren $\mathbf{b}^{\text{ref},[\omega,\rho]}$ eingeführt. Diese beschreiben die Richtung der monoklinen Zusatzkomponente zur in der $\tilde{\mathbf{n}}^{\text{ref},\omega}$ -Richtung vorhandenen „tetragonalen spontanen Pola-

risation“ $P^{S,t}$. Für die erste Mikrodomänenvariante gilt beispielsweise

$$\begin{aligned} b_k^{\text{ref},[1,1]} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\tilde{n}_k^{\text{ref},2} + \tilde{n}_k^{\text{ref},3} \right) \\ b_k^{\text{ref},[1,2]} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\tilde{n}_k^{\text{ref},2} - \tilde{n}_k^{\text{ref},3} \right) \\ b_k^{\text{ref},[1,3]} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\tilde{n}_k^{\text{ref},2} - \tilde{n}_k^{\text{ref},3} \right) \\ b_k^{\text{ref},[1,4]} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\tilde{n}_k^{\text{ref},2} + \tilde{n}_k^{\text{ref},3} \right). \end{aligned} \quad (5.8)$$

Die weiteren Mikrodomänenvarianten zugeordneten Richtungen $\mathbf{b}^{\text{ref},[\omega,\rho]}$ ergeben sich mittels Durchführung geeigneter Rotationen. Mit dem Betrag $P^{S,m}$ der monoklinen Zusatzkomponente zur spontanen Polarisierung ermitteln sich die spontanen Polarisationsvektoren der Nanodomänenvarianten im Referenzkorn gemäß

$$P_k^{S,\text{ref},[\omega,\rho]} = P^{S,t} \tilde{n}_k^{\text{ref},\omega} + P^{S,m} b_k^{\text{ref},[\omega,\rho]}. \quad (5.9)$$

Dabei wird $P^{S,t} = 0,5 \text{ C/m}^2$ gesetzt. Dies entspricht der in Tab. 5.1 als P^S angegebenen remanenten Polarisierung von in der $[001]_c$ -Richtung gepolten PZT-Einkristallen mit $x = 0,47$ [148]. Bei dieser Polungsrichtung ist zu erwarten, dass nur die tetragonale Komponente $P^{S,t}$ der spontanen Polarisierung zum Tragen kommt. Ein Wert für die monokline Zusatzkomponente $P^{S,m}$ kann nur abgeschätzt werden. Basierend auf Ionenpositionen ermitteln Noheda u. a. [110] im Fall von $x = 0,48$ eine Rotation des intrinsischen Dipolmoments in der monoklinen Spiegelebene um $\varphi = 24^\circ$ weg von der tetragonalen $[001]$ -Richtung. Allerdings gilt dieser Wert für eine Temperatur von 20 K. Bei dieser wird ein monokliner Winkel von $\beta_m \approx 90,5^\circ$ bestimmt. Weiter unten wird der monokline Winkel dagegen auf $\beta_m = 90,32^\circ$ festgelegt. Zur näherungsweisen Korrektur dieses Unterschieds sei vereinfachend angenommen, dass der Rotationswinkel φ des intrinsischen Dipolmoments einen linearen Zusammenhang mit $\beta_m - 90^\circ$ aufweist ($\varphi = C \cdot (\beta_m - 90^\circ)$). Mit den angegebenen Werten folgt dann $\varphi \approx 15^\circ$. Ferner gilt $\tan \varphi = P^{S,m}/P^{S,t}$. Hieraus resultiert mit $P^{S,t} = 0,5 \text{ C/m}^2$ ein Wert von $P^{S,m} \approx 0,13 \text{ C/m}^2$. Dieser kann aufgrund der verwendeten groben Näherungsannahmen nur als Richtwert verstanden werden.

Zur Ermittlung der spontanen Verzerrungstensoren im Referenzkorn wird für die monoklinen Gitterparameter $a_m = b_m$ angenommen. Dies ist gemäß den experimentellen Ergebnissen von Noheda u. a. [109] für $x \gtrapprox 0,46$ bei Raumtemperatur näherungsweise erfüllt. Mit dieser Vereinfachung ergeben sich die monoklinen spontanen Verzerrungstensoren durch Überlagerung zweier Anteile: 1) Tetragonale Verzerrung mit der spontanen Dehnung $\varepsilon^{S,t}$ wie für den rein tetragonalen Fall in Abschnitt 4.1.2 beschrieben und 2) Scherung mit dem Winkel $\gamma^{S,m} = \beta_m - 90^\circ$ in der (für fest gewähltes ω und ρ) durch die Vektoren $\tilde{\mathbf{n}}^{\text{ref},\omega}$ und $\mathbf{b}^{\text{ref},[\omega,\rho]}$ aufgespannten Ebene. Damit erhält man

$$\varepsilon_{kl}^{S,\text{ref},[\omega,\rho]} = \frac{3}{2} \varepsilon^{S,t} \left(\tilde{n}_k^{\text{ref},\omega} \tilde{n}_l^{\text{ref},\omega} - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) + \frac{\gamma^{S,m}}{2} \left(\tilde{n}_k^{\text{ref},\omega} b_l^{\text{ref},[\omega,\rho]} + \tilde{n}_l^{\text{ref},\omega} b_k^{\text{ref},[\omega,\rho]} \right). \quad (5.10)$$

Zur Bestimmung der spontanen Dehnung $\varepsilon^{S,t}$ werden zunächst die experimentell bestimmten Gitterparameter a_m^{exp} und b_m^{exp} gemittelt. D. h., $a_m = b_m = (a_m^{\text{exp}} + b_m^{\text{exp}})/2$. Die Kanten-

längen der zur ungescherten monoklinen Einheitszelle zugeordneten tetragonalen Einheitszelle sind dann $a_t = a_m/\sqrt{2}$ und $c_t = c_m$ (siehe Abb. 5.2 für eine Veranschaulichung des geometrischen Zusammenhangs). Die spontane Dehnung $\varepsilon^{S,t}$ resultiert schließlich aus einer Auswertung von (4.3) mit $c = c_t$ und $a_0 = \sqrt[3]{c_t a_t^2}$. Hinterstein u. a. [58] geben für PIC151 beim Nulldurchgang des elektrischen Feldes während bipolarer elektrischer Belastung die Gitterparameter $a_m^{\text{exp}} = 5,73 \text{ \AA}$, $b_m^{\text{exp}} = 5,721 \text{ \AA}$, $c_m^{\text{exp}} = 4,082 \text{ \AA}$ sowie $\beta_m^{\text{exp}} = 90,32^\circ$ an. Hieraus errechnet sich $\varepsilon^{S,t} = 0,55 \%$ und $\gamma^{S,m} = 0,32^\circ$. Es sei allerdings nochmals darauf hingewiesen, dass die zugrunde liegenden Röntgenstreuungsexperimente möglicherweise die monokline Phase nicht vollständig auflösen und Mittelungseffekte auftreten könnten. Aus diesem Grund sollten die ermittelten Werte für $\varepsilon^{S,t}$ und $\gamma^{S,m}$ nur als erste Näherung verstanden werden.

Elastizitätsmodul Y , Querkontraktionszahl ν , piezoelektrische Konstanten d_{33} und d_{31} , Permittivität κ und Sättigungspolarisation P_0

Für die das lineare reversible Materialverhalten beschreibenden Materialparameter werden die Werte aus Tab. 5.1 benutzt. Diese basieren auf der experimentell bestimmten reversiblen Materialantwort bei hohen Lasten. Dies hat vermutlich zur Folge, dass Umklappvorgänge weitgehend abgeschlossen sind. Entsprechend ist damit zu rechnen, dass diese Parameter weitgehend die auf den piezoelektrischen Kristallgittereigenschaften beruhenden Verzerrungs- und Polarisierungseffekte widerspiegeln. Nichtsdestotrotz muss bei der Interpretation berechneter Materialantworten beachtet werden, dass die Berücksichtigung von Nanodomänen-Umklappen zu weiteren reversiblen Anteilen in der makroskopischen Materialantwort führt. Letztere überlagern sich mit den durch die linearen Moduln charakterisierten reversiblen Materialeigenschaften. Testrechnungen haben ergeben, dass die Beiträge von Nanodomänen-Umklappen zur inkrementellen reversiblen Materialantwort bei den von Zhou [153] realisierten mechanischen Kompressionslasten von 400 MPa tatsächlich vernachlässigbar sind. Für das typischerweise in bipolaren Versuchen verwendete maximale elektrische Feld von 2 kV/mm trifft dies aber nicht uneingeschränkt zu.

Aufgrund der monoklinen Zusatzkomponenten zur spontanen Polarisierung muss der Wert der Sättigungspolarisation P_0 angepasst werden. Aus einer Maximierung der remanenten Polarisierung aus (2.5) über alle kinematisch zulässigen inneren Variablenfunktionen lässt sich unter der Annahme von $0 \leq P^{S,m}/P^{S,t} \leq \sqrt{2}$ (d. h., das intrinsische Dipolmoment muss zwischen der tetragonalen und rhomboedrischen Position liegen) folgender Zusammenhang zeigen (siehe Anhang I):

$$P_0 = \frac{3}{\pi} \sqrt{2} \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \left(P^{S,t} - \frac{P^{S,m}}{\sqrt{2}}\right) + \frac{3}{2} \frac{P^{S,m}}{\sqrt{2}}. \quad (5.11)$$

Basierend darauf wird anstatt des für rein tetragonale Keramiken gültigen Wertes $P_0 \approx 0,83 P^{S,t} = 0,415 \text{ C/m}^2$ für die hier verwendeten Belegungen $P^{S,m} = 0,13 \text{ C/m}^2$ und $P^{S,t} = 0,5 \text{ C/m}^2$ der Wert $P_0 \approx 0,95 P^{S,t} = 0,475 \text{ C/m}^2$ berechnet. Da sich die piezoelektrischen Konstanten d_{33} und d_{31} auf das Maximum der remanenten Polarisierung beziehen, verringert sich durch die Erhöhung von P_0 die piezoelektrische Kopplung bei gegebenem Betrag der remanenten Polarisierung P^r . Eine entsprechende Anpassung der piezoelektrischen Konstanten zur Wiederherstellung der gleichen piezoelektrischen Kopplung wie für $P_0 = 0,415 \text{ C/m}^2$ ist allerdings aufgrund der einschränkenden Bedingungen (2.39) nicht

möglich.

**Umklappprozesse, Umklappbarrieren η^ξ , Umklappexponent n ,
Verfestigungsparameter C^q , Korninteraktionsparameter γ , Barriere-Parameter μ**

Die berücksichtigten Umklappprozesse sind in Tab. 5.2 angegeben. Darin sind nur 90°-Mikrodomänen-Umklappprozesse enthalten. Deren Umklappbarriere wird wie schon in Tab. 5.1 zu $\eta^{90} = 0,825 \text{ mJ/mm}^3$ gesetzt, um die Koerzitivfeldstärke korrekt wiederzugeben. Das Ausschließen von direktem 180°-Umklappen wird durch Testrechnungen begründet, welche gezeigt haben, dass mit dieser Annahme das Materialverhalten gut abgebildet werden kann. Zu einem ähnlichen Schluss gelangen Hwang u. a. [64], Chen und Lynch [21] sowie Neumeister [104].

Auch für n , C^q , γ und μ werden zunächst die Werte aus Tab. 5.1 übernommen.

Verfestigungsparameter C^m

Für den Verfestigungsparameter C^m konnte kein Ansatz zur Abschätzung gefunden werden. Deshalb wurde er in Testrechnungen so bestimmt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung der berechneten Materialantwort mit den von Zhou [153] bei einer Belastungsgeschwindigkeit von $\dot{E} = 0,02 \text{ (kV/mm)/s}$ durchgeführten bipolaren Versuchen sowie den vom gleichen Autor bei einer Belastungsgeschwindigkeit von $\dot{\sigma} = 5 \text{ MPa/s}$ durchgeführten mechanischen Kompressionsversuchen erzielt wird. Mit diesem Vorgehen wurde $C^m = 0,15 \text{ mJ/mm}^3$ bestimmt.

Berechnete Materialantwort

Die berechnete Materialantwort für bipolare elektrische Belastung und mechanische Kompressionsbelastung ist in Abb. 5.3 gemeinsam mit den experimentellen Resultaten dargestellt. Die Polarisationshysterese in Abb. 5.3 (a) weist bzgl. des erreichten Polarisationsniveaus eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und hybridem Modell auf. Es fällt aber ins Auge, dass mit dem Modell eine deutlich zu hohe Permittivität bei der Erstbelastung unterhalb der Koerzitivfeldstärke berechnet wird. Dieses Verhalten resultiert im Wesentlichen aus reversiblen Nanodomänen-Umklappbeiträgen. Die leichten „Wellen“ kurz vor dem Beginn des ausgeprägten Rückklappens bei Gegenbelastung sind vermutlich auch darauf zurückzuführen. Die in Abb. 5.3 (b) gezeigte berechnete Schmetterlingskurve stimmt bzgl. Form und Dehnungsamplitude gut mit dem Experiment überein. Allerdings liegt das Dehnungsniveau knapp 0,1 % zu tief. Auch die in Abb. 5.3 (c) dargestellte berechnete Kompressionshysterese weist eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment auf, wobei aber eine zu geringe maximale Dehnung erreicht wird. Nichtsdestotrotz ist insgesamt festzustellen, dass bereits mit dem abgeschätzten „groben“ Parametersatz eine deutlich bessere Übereinstimmung der auf Basis des modifizierten hybriden Modells errechneten Materialantwort mit experimentellen Daten erreicht wird als bei dem rein tetragonalen Modell, vgl. die Abb. 5.1 und 5.3.

5.4.2. „Fein-Anpassung“

Um die experimentellen Resultate noch besser reproduzieren zu können, erfolgte eine systematische Anpassung der Materialparameter. Dabei wurde insbesondere bei den sponta-

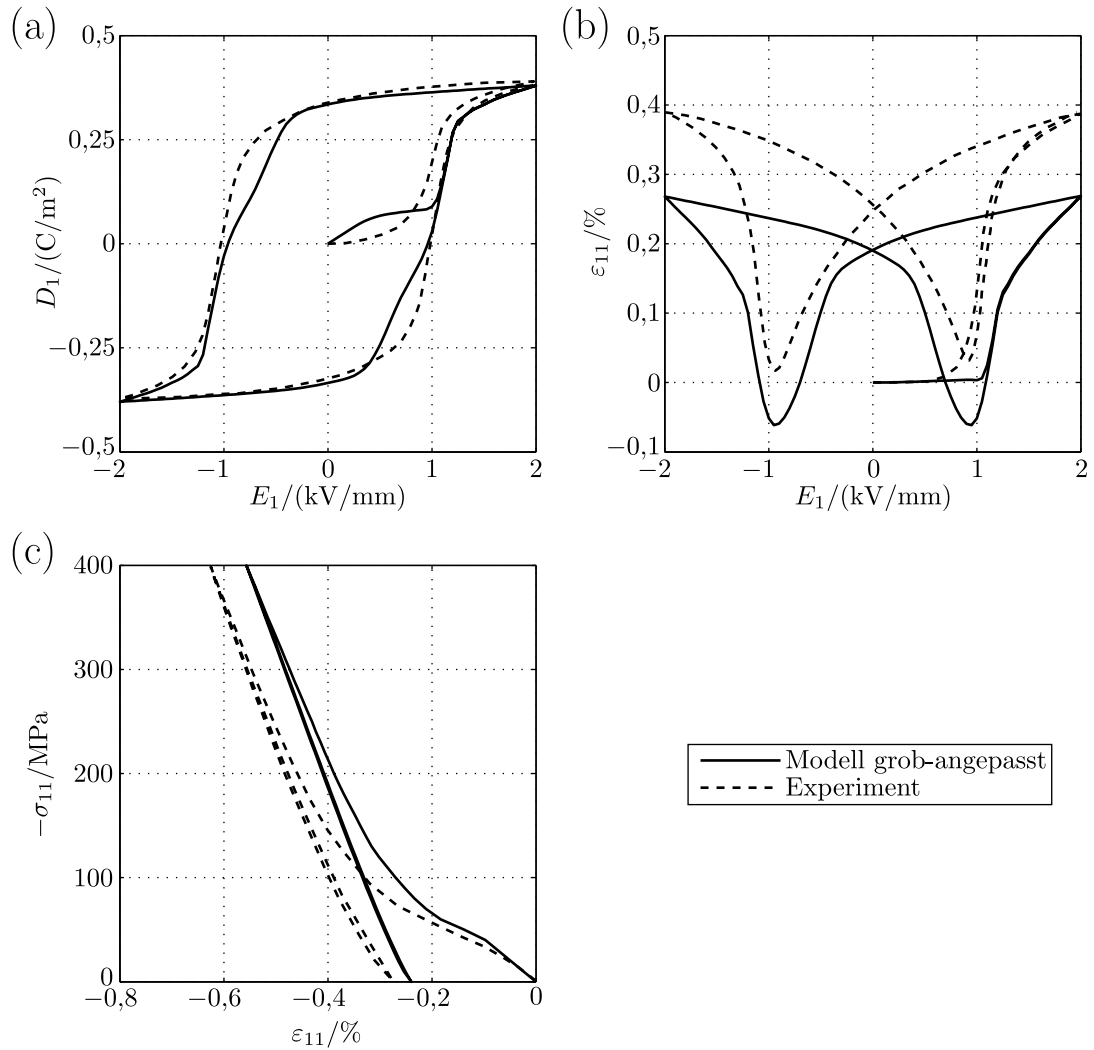


Abbildung 5.3.: Vergleich der experimentell ermittelten Materialantwort [153] mit der auf Basis des „grob-angepassten“ Parametersatzes berechneten Materialantwort: (a) E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysteresese); (b) E_1 - ε_{11} -Kurve (Schmetterlingskurve); (c) ε_{11} - σ_{11} -Kurve (Kompressionshysteresese).

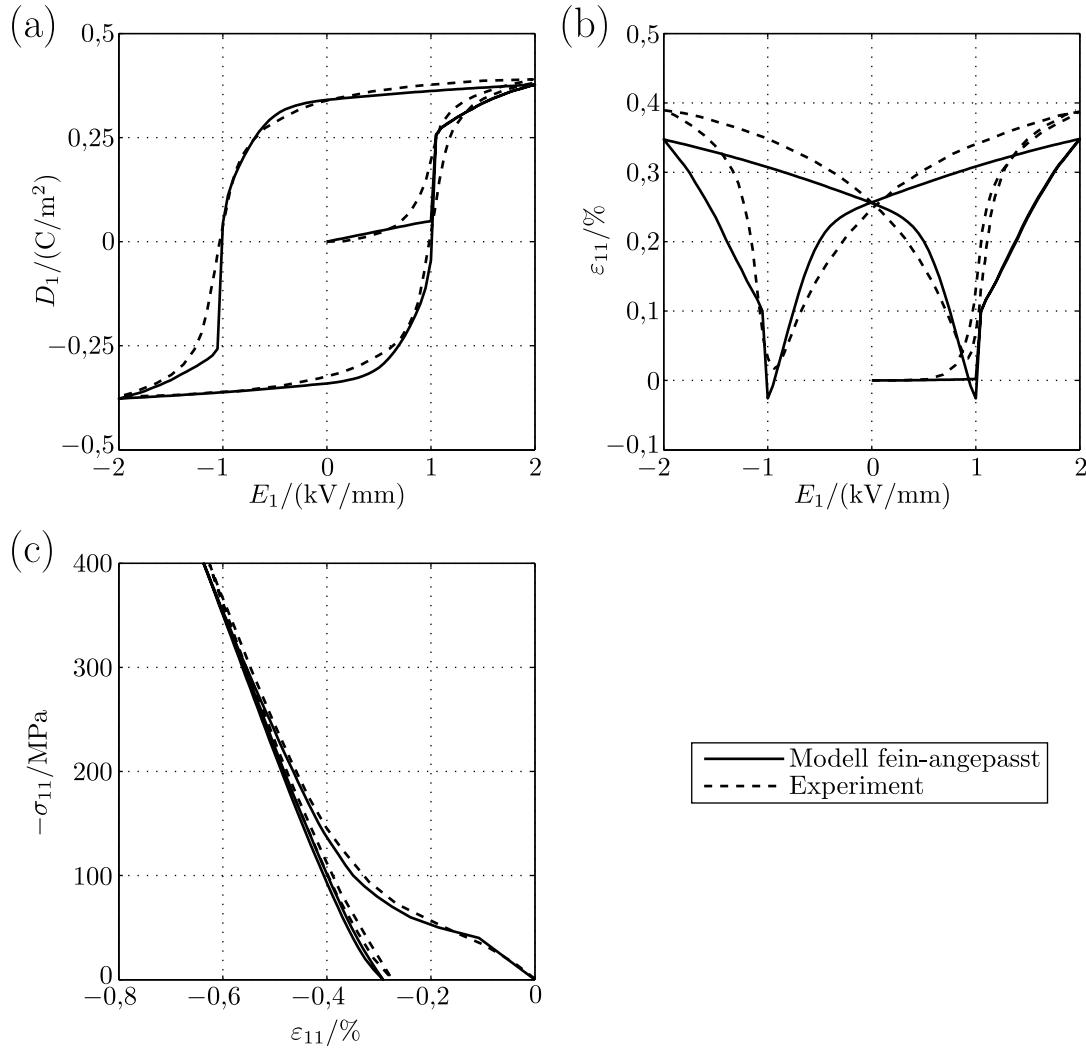


Abbildung 5.4.: Vergleich der experimentell ermittelten Materialantwort [153] mit der auf Basis des „fein-angepassten“ Parametersatzes berechneten Materialantwort: (a) E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysterese); (b) E_1 - ε_{11} -Kurve (Schmetterlingskurve); (c) ε_{11} - σ_{11} -Kurve (Kompressionshysterese).

nen Verzerrungs- und Polarisationsgrößen $\varepsilon^{S,t}$, $\gamma^{S,m}$, $P^{S,t}$ und $P^{S,m}$ darauf geachtet, dass diese im realistischen Bereich bleiben. Der resultierende Materialparametersatz ist in der dritten Spalte von Tab. 5.3 angegeben. Die beobachtete Überhöhung der Permittivität während der Erstbelastung im bipolaren Versuch konnte durch Erhöhung von C^m und Verringerung von $P^{S,m}$ eliminiert werden. Zusätzlich wurden $\varepsilon^{S,t}$ und $\gamma^{S,m}$ erhöht sowie γ verringert, um die erreichten Dehnungsniveaus anzuheben. Außerdem hat sich eine deutliche Absenkung von C^q als günstig erwiesen. Es sei nochmals daran erinnert, dass für die meisten Parameter im „grob-angepassten“ Parametersatz große Unsicherheiten bei der Bestimmung bestehen. Insofern können die vorgenommenen Änderungen als moderat bezeichnet werden.

Die basierend auf dem „fein-angepassten“ Materialparametersatz berechnete Materialantwort ist analog zu Abb. 5.3 in Abb. 5.4 dargestellt. In Anbetracht der signifikanten Vereinfachungen und Vernachlässigungen in der Modellierung sowie der beschriebenen

mikrostrukturellen Komplexität von morphotropen PZT-Materialien ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment insgesamt sehr gut. Qualitativ fällt aber das gegenüber der Realität weniger stark ausgeprägte Sättigungsverhalten in der berechneten Schmetterlingskurve in Abb. 5.4 (b) auf. Deutlicheres Sättigungsverhalten ist erst bei höheren Lasten festzustellen. Wenn beispielsweise der bipolare Versuch mit einer maximalen elektrischen Feldstärke von $E_1^{\max} = 6 \text{ kV/mm}$ berechnet wird, liegt bei vollständiger Entlastung eine remanente Dehnung von $\varepsilon_{11}^r \approx 0,45 \%$ vor. Diese ist ungefähr um den Faktor 1,7 höher als bei $E_1^{\max} = 2 \text{ kV/mm}$. In den von Franzbach u. a. [33] mit PZT durchgeführten Experimenten liegt dagegen das entsprechende Verhältnis für $x = 0,47$ nur bei 1,3. Deshalb ist damit zu rechnen, dass die remanenten Dehnungen bei elektrischer Belastung mit sehr großen elektrischen Feldern mit dem hybriden Modell etwas überschätzt werden. Im Gegensatz dazu wird aber das in Abb. 5.4 (c) gezeigte mechanische Sättigungsverhalten auch bei großen Lasten sehr gut wiedergegeben. Es sei auch auf die hervorragende Abbildung der stark unterschiedlichen Tangenten-Elastizitätsmoduln in der Kompressionshysteresese bei Erstbelastung und sehr hoher Last hingewiesen. Der geringe Tangenten-Elastizitätsmodul bei Erstbelastung wird durch zusätzliche reversible Nanodomänen-Umklappbeiträge erzeugt. Bei hohen Lasten haben diese einen Sättigungszustand erreicht und der Tangenten-Elastizitätsmodul ist durch Y bestimmt. Dieses Ergebnis liefert ein Indiz, dass Nanodomänen-Umklappen, wie schon in Abschnitt 5.2.2 vermutet, die Hauptursache für die starke Abhängigkeit der reversiblen Materialantwort von der Lasthöhe und -geschichte sein könnte.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die mit dem hybriden Modell berechnete Materialantwort durch Modifikation des Ansatzes für ψ^q noch besser an experimentelle Ergebnisse anzupassen. Allerdings ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften des hybriden Modells unter Verwendung möglichst einfacher, die wesentlichen physikalischen Effekte berücksichtigenden Ansätze. Aus diesem Grund wurde von der Verwendung eines komplexeren Ansatzes für ψ^q abgesehen.

5.5. Kornbeitrag zur remanenten Dehnung

Wie von Neumeister [103] sowie Neumeister und Balke [104] gezeigt, ist die Richtungsabhängigkeit der kinematisch möglichen remanenten Korndehnung die Hauptursache für das Versagen klassischer einphasiger Ansätze zur Modellierung morphotroper PZT-Keramiken, vgl. auch Abschnitt 5.1.3. Diese Richtungsabhängigkeit zeigt deutlich der in Abb. 5.5 (a) für tetragonale Keramiken dargestellte maximal in verschiedenen Raumrichtungen mögliche remanente Dehnungsbeitrag $\varepsilon^{r,\max}$ des Referenzkorns. Letzterer berechnet sich aus

$$\varepsilon^{r,\max}(\tilde{r}_k) = \max_{q^{\alpha,\text{ref}}} \left(\sum_{\alpha=1}^{N^Q} q^{\alpha,\text{ref}} \varepsilon_{kl}^{S,\text{ref},\alpha, \tilde{r}_k \tilde{r}_l} \right), \quad (5.12)$$

wobei $q^{\alpha,\text{ref}}$ die Volumenanteile der Domänenvarianten im Referenzkorn sind und der Einheitsvektor \tilde{r} die betrachtete Raumrichtung charakterisiert. Der bereits in Abschnitt 5.1.3 angesprochene Fakt, dass ein tetragonales Korn in den $\langle 111 \rangle_c$ -Richtungen nicht zur remanenten Dehnung beitragen kann, ist in Abb. 5.5 (a) leicht erkennbar. Die Abb. 5.5 (b) zeigt zum Vergleich den maximal kinematisch möglichen remanenten Dehnungsbeitrag eines Korns für eine monokline Gitterstruktur. Dabei wurde der Berechnung das

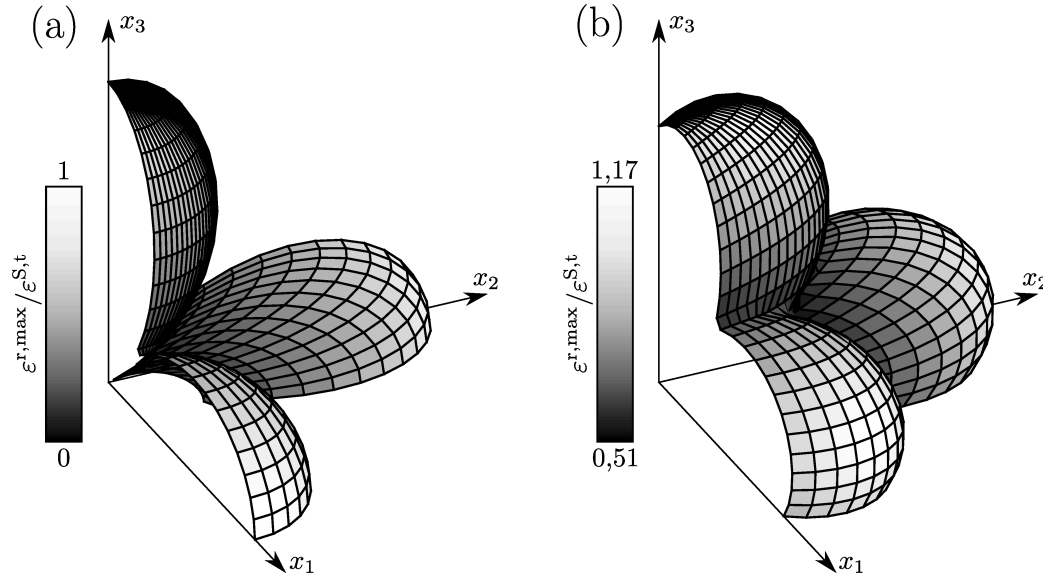


Abbildung 5.5.: Kinematisch maximal möglicher remanenter Dehnungsbeitrag des Referenzkorns in Abhängigkeit von der Raumrichtung: (a) Tetragonale Gitterstruktur; (b) Monokline Gitterstruktur. Darstellung nach [103]. Aufgrund der vorhandenen Symmetrien ist nur der erste Oktant gezeigt.

Verhältnis $\gamma^{S,m}/\varepsilon^{S,t} = 1,078$ des fein-angepassten Parametersatzes aus Tab. 5.3 zugrunde gelegt (Hinweis: $\gamma^{S,m}$ ist in der Tab. in $^\circ$ angegeben). Es ist sichtbar, dass nun auch in den $\langle 111 \rangle_c$ -Richtungen ein signifikanter remanenter Dehnungsbeitrag von $\approx 0,5 \varepsilon^{S,t}$ möglich ist. Daher fällt die durch Korninteraktionen bedingte Behinderung der Ausbildung einer makroskopischen remanenten Dehnung im Polykristall gegenüber dem tetragonalen Fall wesentlich geringer aus. Dies erklärt das Auftreten von im Vergleich zur rein tetragonalen Keramik deutlich höheren (und somit realistischeren) Dehnungsamplituden im bipolaren Lastfall, vgl. die Abb. 5.1 (b) und 5.4 (b).

5.6. Vorhersagen des modifizierten hybriden Modells

An dieser Stelle erfolgt ein Vergleich zwischen der mit dem modifizierten hybriden Modell berechneten makroskopischen Großsignalantwort und experimentellen Daten für PIC151. Dabei wird nur auf solche Experimente zurückgegriffen, welche nicht zum Anpassen der Materialparameter verwendet wurden. Entsprechend können die berechneten Ergebnisse als echte Vorhersagen des hybriden Modells angesehen werden. Konkret werden die folgenden Lastfälle betrachtet:

1. bipolare Hysterese mit mechanischer Druckvorspannung,
2. mechanische Depolarisation,
3. makroskopische Polarisationsrotation (der Lastfall der makroskopischen Polarisationsrotation ist vom beschriebenen Polarisationsrotationseffekt zu unterscheiden).

Daneben wurden auch noch für weitere Lastfälle Vergleiche mit experimentellen Daten vorgenommen. Allerdings wird darauf nicht weiter eingegangen, da die dabei erzielten

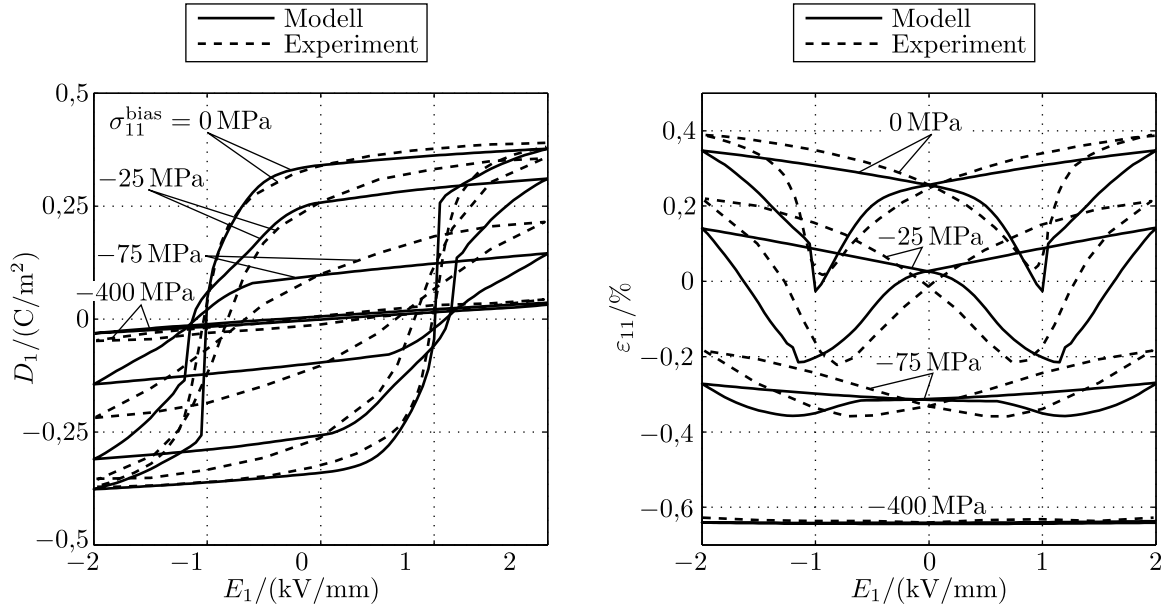


Abbildung 5.6.: Berechnete und experimentell ermittelte [153, 157] bipolare Hysterese mit verschiedenen Druckvorspannungen $\sigma_{11}^{\text{bias}}$: (a) E_1 - D_1 -Kurven (Polarisationshysteresen); (b) E_1 - ε_{11} -Kurven (Schmetterlingskurven).

Resultate qualitativ sehr ähnlich zu denen der genannten Lastfälle sind.

Es sei explizit darauf hingewiesen, dass das Ziel der folgenden Ausführungen nicht darin besteht, die bei den diskutierten Lastfällen auftretenden Umklappvorgänge im Detail zu erörtern. Hierzu wird auf die zitierte Literatur verwiesen.

Den gezeigten Resultaten liegt ein die Symmetrien der Hochtemperatur-Phase berücksichtigender Integrationspunktsatz mit $N^G = 27$ zugrunde. Ferner wird der Bereich zwischen vollständiger Entlastung und maximaler Last stets in 40 Lastinkremente aufgeteilt.

5.6.1. Bipolare Hysterese mit mechanischer Druckvorspannung

Als Erstes werden bipolare Versuche mit überlagerter mechanischer Druckvorspannung $\sigma_{11}^{\text{bias}} < 0$ betrachtet. Dieser Lastfall einschließlich des Vorgehens zur Berechnung der Materialantwort mit dem hybriden Modell wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Zum Vergleich geeignete Versuchsdaten können den Arbeiten von Zhou [153] und Zhou u. a. [157] entnommen werden.

Die experimentellen und berechneten Resultate sind in Abb. 5.6 gegenübergestellt. Die in Abb. 5.6 (a) gezeigten Polarisationshysteresen lassen eine sehr gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erkennen. Dabei sinkt die Amplitude der elektrischen Verschiebungsflussdichte und die damit verbundene Hysterese mit zunehmender Druckvorspannung ab. Insbesondere wird das fast vollständige Verschwinden der Hysterese bei einer sehr großen Druckvorspannung von $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -400$ MPa hervorragend durch das Modell abgebildet. Im Detail bestehen aber Unterschiede zwischen Modell und Experiment. Zum einen fällt der vom Modell vorhergesagte Abfall der elektrischen Verschiebungsflussdichte für $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -25$ MPa und $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -75$ MPa etwas zu hoch aus. Zum anderen liegt die für $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -25$ MPa und $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -75$ MPa berechnete Koerzitivfeldstärke deutlich oberhalb der gemessenen Koerzitivfeldstärke. Diese Aussagen zu

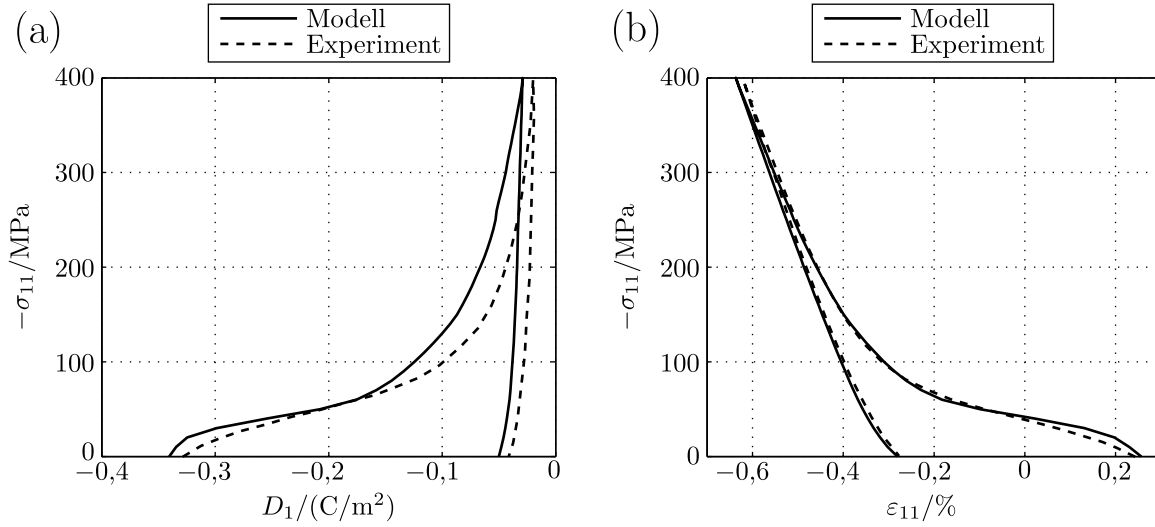


Abbildung 5.7.: Berechnete und experimentell ermittelte [153, 156] mechanische Depolarisation: (a) D_1 - σ_{11} -Kurve; (b) ε_{11} - σ_{11} -Kurve.

den Polarisationshysteresen lassen sich weitgehend auf die in Abb. 5.6 (b) dargestellten Schmetterlingskurven übertragen: Es besteht eine sehr gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell, während die genauen Kurvenverläufe voneinander abweichen. Insbesondere ist hier die für $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -25$ MPa und $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -75$ MPa in der Rechnung auftretende Verschiebung der unteren Umkehrpunkte der Schmetterlingskurven zu (betragsmäßig) höheren elektrischen Feldern hin auffällig.

5.6.2. Mechanische Depolarisation

Bei mechanischen Depolarisationsversuchen wird zunächst das Material in einer Richtung (im Folgenden wird die x_1 -Richtung gewählt) homogen gepolt. Nach dem Polungsvorgang liegt sowohl eine remanente Polarisation P_1^r als auch eine remanente Zugdehnung ε_{11}^r vor. Anschließend wird durch Aufbringung einer betragsmäßig großen mechanischen Druckspannung σ_{11} versucht, den Polungszustand wieder zu zerstören. Derartige Versuche wurden von Zhou [153] und Zhou u. a. [156] mit PIC151 durchgeführt. Dabei wurde der gepolte Zustand durch Aufbringung einiger bipolarer Lastzyklen mit maximalem elektrischen Feld $E_1^{\text{max}} = 2$ kV/mm eingestellt. Anschließend erfolgte der mechanische Depolarisationsvorgang durch Belastung auf eine Druckspannung von $\sigma_{11}^{\text{max}} = -400$ MPa und darauf folgende Entlastung. Der Kompressionszyklus wurde im Experiment mehrfach durchgeführt; hier wird aber nur auf den ersten mechanischen Be- und Entlastungsvorgang Bezug genommen. Zur Vorhersage der Materialantwort mit dem hybriden Modell erfolgte zunächst die Berechnung eines unipolaren elektrischen Lastzyklus mit $E_1^{\text{max}} = -2$ kV/mm (das negative Vorzeichen wird an dieser Stelle verwendet, weil in den experimentellen Daten von einer negativen remanenten Polarisation ausgegangen wird). Da sich der remanente Zustand auch durch Aufbringung weiterer bipolarer Zyklen praktisch nicht mehr ändert, erscheint dieses gegenüber dem Experiment vereinfachte Vorgehen zulässig. Auf diesen unipolaren Polungsvorgang folgt die mechanische Depolarisation durch Belastung auf eine Druckspannung von $\sigma_{11}^{\text{max}} = -400$ MPa und anschließende Entlastung. Die während des mechanischen Be- und Entlastungsvorgangs berechnete Materialantwort ist in Abb.

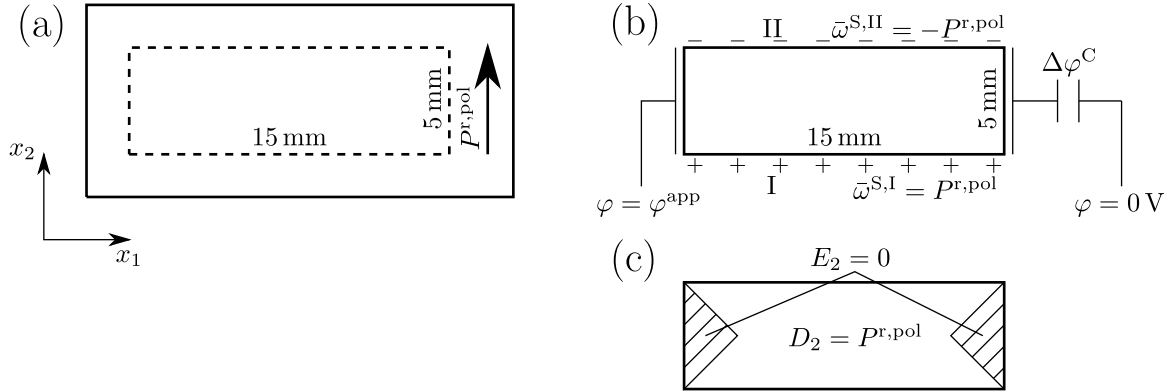


Abbildung 5.8.: Schematische Darstellungen zum makroskopischen Polarisationsrotationsversuch (x_3 -Richtung senkrecht zur Darstellungsebene): (a) Aussägen eines Probekörpers aus einer auf $P_2^r = P^{r,pol}$ vorgepolten Probe; (b) Elektrodenanordnung des ausgesägten Probekörpers und Messkondensator (aufgebrachte Potentialdifferenz φ^{app} , Potentialabfall über dem Messkondensator $\Delta\varphi^C$), nach Huber und Fleck [60]; (c) Einflussbereiche der Randbedingungen.

5.7 mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen verglichen. Aus den in Abb. 5.7 (a) gezeigten D_1 - σ_{11} -Kurven ist zu erkennen, dass sich die anfangs vorhandene remanente Polarisation während des Depolarisationsvorgangs von reichlich $-0,3\text{ C/m}^2$ auf ca. $-0,05\text{ C/m}^2$ reduziert. D. h., es wird ein fast vollständig depolarisierter Zustand erreicht. Die aus Abb. 5.7 (b) ersichtliche Dehnungsantwort während des Kompressionszyklus ist mit einem Vorzeichenwechsel verbunden. Dabei stimmt der am Ende erreichte negative remanente Dehnungswert sehr gut mit dem reiner mechanischer Kompressionsversuche ohne vorausgegangene Polung überein, vgl. Abb. 5.4 (c). Insgesamt zeigen die in Abb. 5.7 dargestellten Ergebnisse, dass das experimentell beobachtete Materialverhalten mit nur geringen Abweichungen vom hybriden Modell vorhergesagt wird.

5.6.3. Makroskopische Polarisationsrotation

In ähnlicher Weise wie in Abschnitt 4.2.4 soll an dieser Stelle der Lastfall der makroskopischen Polarisationsrotation betrachtet werden. Entsprechende Experimente mit PIC151 wurden von Zhou u. a. [159] durchgeführt. Als repräsentatives Beispiel wird der Fall $\theta = 90^\circ$ gewählt. Dabei erfolgt die Aufbringung des elektrischen Feldes in einer Richtung senkrecht zur Richtung der ursprünglichen Polung.

Diskussion des Versuchsaufbaus

Für das Experiment wurde ein Probekörper mit den Abmessungen $15 \times 5 \times 5\text{ mm}^3$ aus einer in der x_2 -Richtung¹ vom Hersteller vorgepolten Probe ausgesägt [159]. Dies ist in Abb. 5.8 (a) schematisch angedeutet. Eine erste zu klärende Frage ist, ob beim Aussägen die remanente Polarisation $P_2^r = P^{r,pol}$ vollständig in der Probe erhalten bleibt. In diesem Zusammenhang geben Zhou u. a. [159] an, dass möglichst vorsichtig vorgegan-

¹Die Wahl des Koordinatensystems weicht von der von Zhou u. a. [159] ab.

gen wurde, um einen Abfall der Vorpolarisation zu vermeiden. Bei vollständigem Verlust der Polarisation würde man weiterhin damit rechnen, dass die Experimente anschließend ähnlich denen mit ungepolarisierten Proben verlaufen, was nicht der Fall ist. Auch wurden von Zhou u. a. [159] Proben für Versuche mit $\theta = 0^\circ$ (Aufbringung des elektrischen Feldes in der ursprünglichen Polungsrichtung) sowie $\theta = 180^\circ$ (Umpolarisation) ausgesägt. Im Versuch wurde für $\theta = 0^\circ$ ein weitgehend lineares reversibles Materialverhalten beobachtet. Für $\theta = 180^\circ$ konnte eine Änderung der elektrischen Verschiebungsflussdichte von fast dem Doppelten der remanenten Sättigungspolarisation erreicht werden (d. h. vollständige Umpolarisation). Alle diese Fakten sprechen gegen einen nennenswerten Verlust der Polarisation beim Aussägen. Deshalb wird im Weiteren von einem Beibehalt von $P^{r, \text{pol}}$ ausgegangen. Ferner wird angenommen, dass die Probe wie auch der Außenraum nach dem Aussägen frei von makroskopischen Potenzialdifferenzen sind. In der Folge müssen gemäß der ersten Sprungbedingung aus (1.8) Flächenladungsdichten $\bar{\omega}^{\text{S,I/II}} = \pm P^{r, \text{pol}}$ auf den in Abb. 5.8 (b) mit 'I' und 'II' bezeichneten Seiten vorhanden sein. Die Art und Weise der Realisierung dieser Flächenladungsdichten während des Aussägens durch entsprechende Ladungsträger lässt sich nicht ohne Weiteres klären. Beispielsweise könnten diese durch einen Kationen- bzw. Anionenüberschuss erzeugt werden. Aus der Literatur ergeben sich keine Hinweise auf eine Beweglichkeit der Ladungsträger. Daher werden diese als unbeweglich bzw. an das Material gebunden angenommen. Dies hat während der Aufbringung einer Potenzialdifferenz φ^{app} mit dem in Abb. 5.8 (b) schematisch gezeigten Versuchsaufbau zur Folge, dass eine Änderung der ursprünglichen elektrischen Verschiebungsflussdichte $D_2 = P^{r, \text{pol}}$ an den Probenrändern I und II nicht zulässig ist². Sobald sich die remanente Polarisation P_2^r an einem dieser Probenränder vermindert, entsteht ein starkes elektrisches Feld E_2 , welches der Depolarisation in der x_2 -Richtung entgegenwirkt. Entsprechend ist mit einer weitgehenden Behinderung der Rotation des remanenten Polarisationsvektors an den Probenrändern I und II zu rechnen. In bestimmten Bereichen im Probeninneren besteht dagegen keine derartige Behinderung. Direkt unter den Elektroden muss das der makroskopischen Polarisationsrotation entgegenwirkende elektrische Feld E_2 wegen der Konstanz des elektrischen Skalarpotenzials sogar verschwinden. Die Einflussbereiche der Randbedingungen $E_2 = 0$ und $D_2 = P^{r, \text{pol}}$ auf den Elektroden bzw. auf den Seitenflächen I und II sind in Abb. 5.8 (c) schematisch angedeutet³.

Aus der vorangegangenen Diskussion lassen sich zwei wesentliche Schlüsse ziehen:

1. Im makroskopischen Polarisationsrotationsversuch sind stark inhomogene Felder zu erwarten. Damit hängt das Messergebnis vom Messort ab. Bei Zhou u. a. [159] erfolgen die Dehnungsmessungen z. B. lokal an den Probenrändern. Im Gegensatz dazu wird die elektrische Verschiebungsflussdichteänderung aus der Potenzialdifferenz $\Delta\varphi^C$ über den in Abb. 5.8 (b) gezeigten Messkondensator bestimmt (dessen Kapazität ist so gewählt, dass er nur vernachlässigbaren Einfluss auf die über der Probe anliegende Potenzialdifferenz hat). Demzufolge ist die gemessene elektrische Verschiebungsflussdichteänderung eine über den Probenquerschnitt gemittelte Grö-

²Für die Argumentation werden Streufelder im Außenraum grundsätzlich vernachlässigt. Dies dürfte aber aufgrund der im Vergleich zum umgebenden Medium hohen (Tangenten)-Permittivität von PIC151 zulässig sein.

³Die Darstellung beruht auf Erfahrungswerten und Intuition. Eine direkte Argumentation mit dem Prinzip von St. Venant ist aufgrund des nichtlinearen, dissipativen Materialverhaltens nicht möglich (für erste Ansätze zur Übertragung des Prinzips von St. Venant auf Fälle mit nichtlinearem, dissipativem Materialverhalten siehe z. B. [78]).

ke.

2. Der Ausgang des Experiments wird stark von der Probengeometrie beeinflusst, wobei insbesondere das Längs- zu Querabmessungsverhältnis der Probe eine wichtige Rolle spielt.

Für die Rechnung verwendete Bedingungen am Materialpunkt

Die mit dem gleichen Versuchsaufbau wie bei Zhou u. a. [159] von Huber und Fleck [60] für PZT-5H ermittelten Versuchsergebnisse werden in der Literatur zur Validierung von Materialmodellen herangezogen [60, 82]. Dabei wird am Materialpunkt die Bedingung $E_2 = 0$ während der Applikation von φ^{app} verwendet. Von dieser wurde auch schon in Abschnitt 4.2.4 Gebrauch gemacht. Aus der zu erwartenden Inhomogenität der Felder folgt, dass diese Vorgehensweise i. Allg. nicht korrekt ist. Eine Ausnahme ergibt sich nur, wenn der Elektrodenabstand beim Polarisationsrotationsvorgang klein gegenüber den Querabmessungen der Probe ist und alle Messgrößen als probengemittelte Werte oder im Inneren der Probe aufgenommen werden. In diesem Fall beschränkt sich der Einfluss der Ränder I und II auf ein relativ kleines Volumen, welches nur vernachlässigbaren Einfluss auf die Messergebnisse hat. Eine entsprechende Geometrie liegt aber weder bei den Experimenten von Zhou u. a. [159] noch bei den Versuchen von Huber und Fleck [60] vor. Deshalb erfordert ein quantitativ belastbarer Vergleich zwischen einem Materialmodell und den experimentellen Daten der makroskopischen Polarisationsrotationsversuche eine Auflösung der inhomogenen Felder. Hierzu sind FE-Rechnungen eine geeignete Maßnahme. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann allerdings wegen der Beschränkung der Untersuchungen auf den Materialpunkt nur eine qualitative Betrachtung des Problems durch Diskussion zweier Extremfälle für die Bedingung am Materialpunkt in der x_2 -Richtung erfolgen. Diese sind 1) $E_2 = 0$ und 2) $D_2 = P^{\text{r},\text{pol}} = \text{konst.}$ ($E_2 \neq 0$). In x_1 -Richtung wird in beiden Fällen ein elektrisches Feld mit dem Maximalwert $E_1^{\text{max}} = 2 \text{ kV/mm}$ ausgehend vom vorgepolten Zustand aufgebracht. Dieses entspricht dem aus der experimentell angelegten Potenzialdifferenz φ^{app} und Probenbreite von 15 mm resultierenden maximalen nominellen elektrischen Feld. Alle noch nicht benannten Koordinaten des elektrischen Feldvektors und des mechanischen Spannungstensors werden zu null gesetzt. Beim anfänglichen Polungsvorgang besteht das Problem, dass dieser in den von Zhou u. a. [159] durchgeführten Experimenten vom Hersteller realisiert wurde. Deshalb sind die genauen Polungsbedingungen unbekannt. Allerdings ist von einem maximalen Betrag des elektrischen Feldes von $E^{\text{max}} = 2,5 \text{ kV/mm}$ auszugehen [159]. Dieses wird für die Berechnung des Polungsvorgangs mit dem hybriden Modell übernommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 5.9 (a) zeigt die Änderung der elektrischen Verschiebungsflussdichte ΔD_1 während der Aufbringung der elektrischen Last E_1 ausgehend vom vorgepolten Zustand. Dabei sind die Ergebnisse der Rechnungen mit beiden Varianten von Bedingungen am Materialpunkt zusammen mit der experimentell aufgenommenen Kurve dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass zur Berechnung der Materialantwort für $D_2 = P^{\text{r},\text{pol}}$ in jedem Lastinkrement das korrekte Feld E_2 iterativ bestimmt werden musste. Dies wurde mit einem modifizierten Newton-Raphson-Verfahren realisiert. In Abb. 5.9 (a) ist zu erkennen, dass

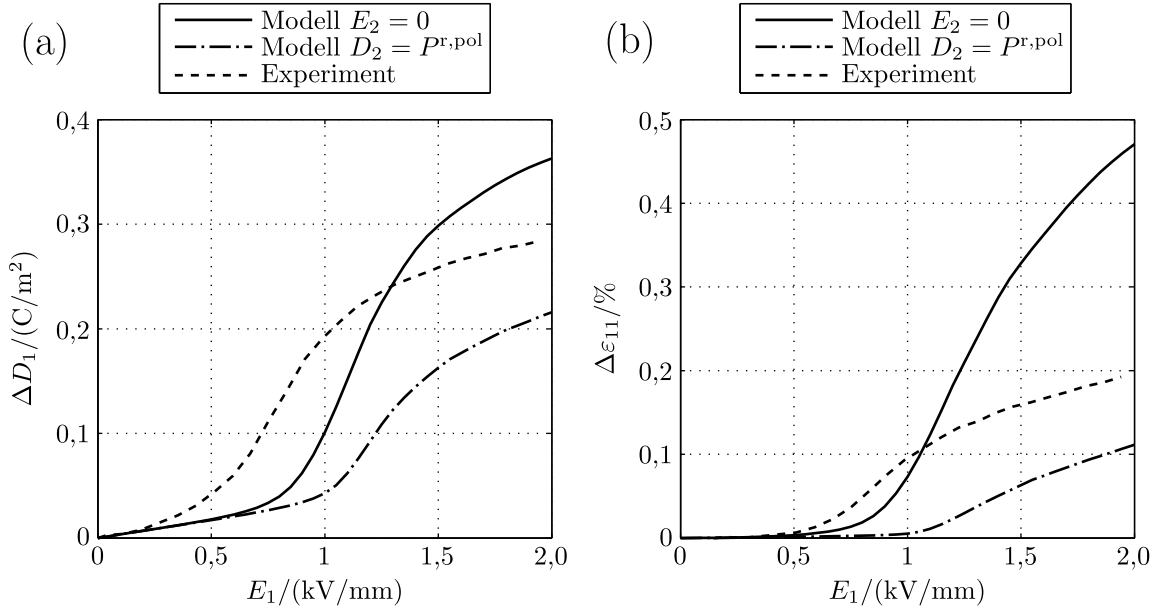


Abbildung 5.9.: Ergebnisse für den Lastfall der makroskopischen Polarisationsrotation für zwei verschiedene Bedingungen am Materialpunkt sowie Vergleich mit experimentellen Daten [159]: (a) Änderung ΔD_1 der elektrischen Verschiebungsflussdichte in Lastrichtung; (b) Dehnungsänderung $\Delta \varepsilon_{11}$ in Lastrichtung.

die experimentell gemessene Änderung der elektrischen Verschiebungsflussdichte am Maximum der elektrischen Last zwischen den Ergebnissen der beiden simulierten Varianten zum Liegen kommt. Dies erscheint in Anbetracht der vorstehend geführten Diskussion sinnvoll. Allerdings ist deutlich zu beobachten, dass das experimentelle Resultat ein sanfteres und früher einsetzendes Anwachsen von ΔD_1 aufweist, als mit beiden Varianten vorhergesagt. Eine genaue Erklärung für diesen Effekt lässt sich nicht ohne weitere Untersuchungen angeben. Allerdings wurde bereits im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 5.6.1 diskutierten Lastfall der bipolaren Hysterese unter mechanischer Druckvorspannung beobachtet, dass die vom hybriden Modell vorhergesagte Koerzitivfeldstärke teilweise deutlich von der Realität abweicht. Hinzu kommt eine Reihe an Unwägbarkeiten wie beispielsweise der Einfluss von Feldüberhöhungen in der Nähe der Elektrodenkanten sowie die von Huber und Fleck [60] beobachteten Verlustströme durch das die Probe umgebende Öl. Letztere könnten im Zusammenhang mit den angesprochenen Oberflächenladungen schwer abzuschätzende Effekte zur Folge haben. Die in Abb. 5.9 (b) dargestellte Dehnungsänderung $\Delta \varepsilon_{11}$ zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Änderung der elektrischen Verschiebungsflussdichte. Die Unterschiede zwischen den simulierten Varianten fallen aber ausgeprägter aus als bei ΔD_1 . Ferner ist die experimentell ermittelte Dehnungsänderung am Lastmaximum deutlich näher an der simulierten Variante mit $D_2 = P^{r,pol}$ zu finden. Dies könnte durch die Art der Dehnungsmessung zu begründen sein. Diese wird von Zhou u. a. [159] lokal auf der Mitte zweier benachbarter Seitenflächen durchgeführt (die Ergebnisse der beiden Dehnungsmessstreifen werden anschließend gemittelt). Davon besitzt nur eine Seitenfläche die Randbedingung $D_2 = P^{r,pol}$, welche die makroskopische Polarisationsrotation und damit die Längsdehnung behindert. Allerdings ist bei dem konkreten Quer- zu Längsabmessungsverhältnis von 1 : 3 zu erwarten, dass sich der Randbedingungs Einfluss auf die

gesamte (Anti-)Symmetrieebene der Probe erstreckt. Somit dürfte an beiden Messorten eine starke Dehnungsbehinderung auftreten.

In ähnlicher Weise wie hier durchgeführt, wurden von Huber und Fleck [60] Versuchsergebnisse für PZT-5H mit den Vorhersagen eines mikromechanischen Modells verglichen. Dabei wurde in der Rechnung aber nur von der Bedingung $E_2 = 0$ Gebrauch gemacht und im Experiment erfolgten keine Dehnungsmessungen. Bei Huber und Fleck [60] ist ebenfalls eine leichte Überschätzung der maximal gemessenen elektrischen Verschiebungsflussdichteänderung ΔD_1 für $\theta = 90^\circ$ durch das Modell sichtbar. Weiterhin tritt auch der Anstieg von ΔD_1 im Experiment früher und sanfter ein als in der mikromechanischen Rechnung. Allerdings sind diese Effekte nicht so stark ausgeprägt wie in Abb. 5.9 (a). Letzteres könnte durch die unterschiedlichen von Huber und Fleck [60] und Zhou u. a. [159] verwendeten Probengeometrien erklärbar sein. Während in den Messungen von Zhou u. a. [159] die in Abb. 5.8 schematisch gezeigten länglichen Proben zum Einsatz kommen, benutzen Huber und Fleck [60] eher würfelförmige Proben. Es ist zu erwarten, dass die Auswirkungen der Randbedingung $D_2 = P^{r,\text{pol}}$ auf die (gemittelt gemessene) Änderung der elektrischen Verschiebungsflussdichte ΔD_1 für in der x_1 -Richtung längliche Proben ausgeprägter sind als für würfelförmige Proben.

In der Zusammenfassung werden im betrachteten Lastfall mit veränderlicher Lastrichtung qualitativ plausible Resultate mit dem hybriden Modell erzielt. Ein quantitativer Vergleich mit experimentellen Daten erfordert allerdings FE-Rechnungen, welche über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

5.7. Zusammenfassende Bemerkungen

In diesem Kapitel wurde zunächst die Übertragbarkeit der in Kapitel 4 für Barium-Titanat verwendeten Modellannahmen auf PZT untersucht. Es stellte sich heraus, dass Letztere nicht unter Verwendung realistischer Materialparameter für die Modellierung von morphotropen PZT-Keramiken benutzt werden können. Dieses Resultat bestätigt die Untersuchungen von Neumeister [103] und Neumeister und Balke [104].

Basierend auf einer Auswertung der jüngsten Literatur zum mikrostrukturellen Aufbau von morphotropen PZT-Keramiken wurden Modifikationen des hybriden Modells vorgeschlagen. Diese erlauben die qualitative und quantitative Abbildung und Vorhersage des Großsignalverhaltens des Materials PIC151 mit akzeptabler Genauigkeit. Unterschiede zwischen experimenteller und berechneter Materialantwort betreffen einerseits die Koerzitivfeldstärke bei elektromechanischer Belastung. Andererseits wird auch der polarisationsbehindernde Effekt mechanischer Druckspannungen überschätzt. Bei der Bewertung der festgestellten Abweichungen muss die sehr komplexe Mikrostruktur morphotroper PZT-Keramiken berücksichtigt werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann diese unter anderem wegen der Beschränkungen der vorhandenen Rechentechnik nur auf stark vereinfachte Weise in die Modellierung einfließen. Hinzu kommt die zumindest teilweise Unkenntnis der genauen mikrostrukturellen Verhältnisse.

Ein diskussionswürdiger Punkt ist die Vernachlässigung des Polarisationsrotationseffekts im modifizierten hybriden Modell. Die Messungen von Seo u. a. [128] sowie Franzbach u. a. [33] zeigen, dass selbst für Titangehalte von $x = 0,6$ noch deutlich höhere remanente Dehnungen möglich sind, als vom rein tetragonalen Modell vorhergesagt werden. Für diese Zusammensetzung gibt es keine Hinweise auf Nanodomänenstrukturen, sodass das beob-

achtete Materialverhalten auf nicht vernachlässigbare Beiträge der Polarisationsrotation hindeutet. Demzufolge könnte das vorgeschlagene modifizierte hybride Modell bzgl. dieses Punktes unvollständig sein. Es erscheint allerdings wegen der Ähnlichkeit der makroskopischen Auswirkungen von Polarisationsrotation und Nanodomänen-Umklappen wie schon in Abschnitt 5.3.1 angedeutet schwierig, beide Effekte in sinnvoller Weise in einem Modell zu berücksichtigen. Daher ist es möglicherweise vorteilhaft, in Zukunft den Ansatz einer tetragonalen oder rhomboedrischen Mikrodomänenstruktur beizubehalten, aber das „mittlere“ Deformations- und Polarisationsverhalten der Mikrodomänen auf vollständig phänomenologische Weise zu beschreiben ohne innerhalb der Mikrodomänen vorliegende Strukturen explizit zu berücksichtigen. Eine genauere Beurteilung dieses Sachverhalts erfordert aber über die vorliegende Arbeit hinausgehende Untersuchungen.

Eine Besonderheit des modifizierten hybriden Modells ist die nach Kenntnis des Autors erstmalige Berücksichtigung von Nanodomänen sowie der monoklinen Phase in einem Ansatz zur Beschreibung des makroskopischen Materialverhaltens morphotroper PZT-Keramiken. Dies ermöglicht u. A. die Abbildung der in Kompressionsversuchen beobachteten Veränderung des Elastizitätsmoduls beim Übergang von geringer zu hoher Last.

Aufgrund der größeren Anzahl an zu berücksichtigenden Umklappprozessen ergibt sich für das modifizierte hybride Modell eine Erhöhung der Rechenzeiten gegenüber den für Barium-Titanat dargestellten Ergebnissen um einen Faktor von ungefähr vier. Daher erscheint auch der Einsatz des modifizierten hybriden Modells für FE-Simulationen möglich.

6. Bewertung des hybriden Modellansatzes

In den vergangenen Kapiteln wurde ein als hybrid bezeichnetes Materialmodell entwickelt und auf Barium-Titanat- sowie PZT-Keramiken angewendet. Das Modell basiert auf der grundsätzlichen Struktur üblicher makroskopischer Materialmodelle. Allerdings wird die Mikrostruktur des Materials durch innere Variablenfunktionen in die Modellierung einbezogen. Das daraus resultierende Modell besitzt in seiner gegenwärtigen Form eine Reihe von Vorteilen. Diese beinhalten:

1. Es werden zumindest qualitativ korrekte Vorhersagen für beliebige mehrachsige sowie nichtproportionale Lastfälle erwartet. Um die quantitative Aussagekraft bewerten zu können, sind noch weitere Untersuchungen notwendig.
2. Die Problematik, eine physikalisch sinnvolle, explizit von den inneren Variablen abhängige Umklappfläche wie im Modell von Landis [82] raten zu müssen, wurde eliminiert.
3. Die numerische Auswertung basiert auf einem Minimierungsproblem. Dabei ist keine Bestimmung des (inkrementellen) Umklappmultiplikators notwendig. Vielmehr kann dieser nachträglich aus Gleichung (3.13b) ausgerechnet werden, wobei sich stets ein positiver Wert ergibt. Ein Auftreten von physikalisch unsinnigen negativen Umklappmultiplikatoren wie in [136] anhand des Modells von Landis [82] gezeigt, kann damit bei Verwendung der konkret vorgeschlagenen Formen für die Umklappfläche und die freie Helmholtzenergiedichte ausgeschlossen werden. Auch wenn auf eine Darstellung dieses Sachverhalts in der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde, lässt sich zeigen, dass sowohl kontinuierliche als auch konsistente Tangentenmoduln stets positiv definit sind¹.
4. Die kinematischen Grenzen der erreichbaren remanenten Verzerrungs- und Polarisationszustände sind durch die Forderung nichtnegativer Volumenanteile der Domänenvarianten direkt im Modell verankert. Daher besteht keine Notwendigkeit, diese Grenzen wie in [83] durch komplizierte Barrierefunktionen zu berücksichtigen.
5. Das hybride Modell kann mit vertretbarem Aufwand vollständig implizit ausgewertet werden. Die Verwendung der Struktur bekannter makroskopischer Materialmodelle lässt die Berechnung der konsistenten Tangentenmoduln mit dem von Semenov u. a. [127] beschriebenen Vorgehen zu. Ferner konnten numerisch günstige Eigenschaften hinsichtlich der zulässigen Größe der Lastinkremente gezeigt werden. Dies sind wichtige Eigenschaften im Hinblick auf eine Verwendung im Rahmen von FE-Rechnungen.

¹Grundsätzlich kann hierzu wie in [98] vorgegangen werden.

6. Das hybride Modell besitzt einen gewissen Freiraum bei der Anpassung an experimentelle Daten durch die Wahl von Parametern und Funktionen zur Beschreibung des Verfestigungsverhaltens.

Dabei stellen 1.-4. Vorteile gegenüber den meisten makroskopischen Materialmodellen dar, während 5.-6. Vorteile gegenüber rein mikromechanischen Modellansätzen sind. Diese Ausführungen zeigen, dass das Ziel der Verknüpfung der Vorteile von makroskopischen und mikromechanischen Materialmodellen weitgehend erreicht wurde. Der wesentliche Nachteil des hybriden Modells sind die gegenüber makroskopischen Materialmodellen erhöhten Rechenzeiten. In Anbetracht der stetig anwachsenden Rechnerleistung erscheint dies aber akzeptabel.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das in dieser Arbeit vorgestellte hybride Modell zielt auf eine Abbildung und Vorhersage der Großsignalantwort ferroelektroelastischer Keramiken im ratenunabhängigen Lastgeschwindigkeitsbereich ab. Zunächst wurde die Grundstruktur des Modells dargestellt. Diese basiert in weiten Teilen auf Ansätzen, welche aus der makroskopischen Materialmodellierung bekannt sind. Allerdings wird der innere Materialzustand wie in mikro-mechanischen Modellen durch die Volumenanteile von Domänenvarianten in verschiedenen orientierten Körnern berücksichtigt. Die angegebenen Evolutionsgleichungen für die inneren Variablen(funktionen) stehen in Kombination mit bestimmten Forderungen an den zunächst unspezifiziert gelassenen Ansatz für ein Umklappfunktional im Einklang mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Ferner sind reversible Umklappprozesse zugelassen.

Weiterhin wurden konkrete Ansätze für das Umklappfunktional und die freie Helmholtzenergiedichte vorgeschlagen. Die Berücksichtigung von Interaktionen zwischen Körnern des Polykristalls erfolgt durch einen entsprechenden Term in der freien Helmholtzenergiedichte. Dessen Form ist durch ein einfaches Homogenisierungsverfahren motiviert. Der „Korninteraktionsparameter“ lässt eine Anpassung an experimentelle Beobachtungen zu.

Die erforderliche Diskretisierung der Zeit und des Kornorientierungsraumes wurde ausführlich dargestellt. Der Zeitdiskretisierung liegt ein aus der Literatur bekanntes inkrementelles konvexes Minimierungsproblem zugrunde. Dieses lässt die Anwendung der hochentwickelten mathematischen Theorie der nichtlinearen konvexen Optimierung zu. In der Folge ist trotz der hohen Zahl an unbekannten Größen eine numerisch effiziente Auswertung des hybriden Modells möglich. Die Diskretisierung des Kornorientierungsraumes konnte auf die „gleichmäßige“ Verteilung von Punkten auf der Oberfläche einer vierdimensionalen Kugel zurückgeführt werden. Ein großer Vorteil des verwendeten Vorgehens ist die Möglichkeit der expliziten Berücksichtigung gewisser Symmetrien der zu integrierenden Funktionen. Hierdurch kann die Anzahl der zur Auswertung von Integralen über den Kornorientierungsraum benötigten Integrationspunkte auf ein Minimum reduziert werden.

In einem ersten Beispiel erfolgte die Anwendung des hybriden Modells auf Barium-Titanat-Keramiken. Die offenen Parameter und Funktionen des Modells wurden mit Hilfe von experimentellen Daten identifiziert. Auf Grundlage dieser konnte eine gemessene Materialantwort für den Lastfall bipolarer elektrischer Belastung reproduziert werden. In weiteren Berechnungen wurde das Modell auf elektromechanische Lastfälle sowie einen Lastfall mit veränderlicher Lastrichtung angewendet. Ferner erfolgte eine Untersuchung von numerischen Eigenschaften des hybriden Modells. Hierbei konnte einerseits die Eignung der zur Diskretisierung des Kornorientierungsraums benutzten Methode gezeigt werden. Andererseits deuten die Ergebnisse auf die Zulässigkeit relativ großer Lastinkremente bei Erhalt der Genauigkeit hin. Die erzielten Rechenzeiten sind angesichts der hohen Anzahl an Unbekannten vertretbar und lassen eine Anwendung für FE-Simulationen von makroskopischen Bauteilen möglich erscheinen.

In einem zweiten Beispiel wurde zunächst versucht, die für Barium-Titanat-Keramiken

verwendeten Modellannahmen auf das morphotrope keramische PZT-Material PIC151 zu übertragen. Hierbei stellte sich heraus, dass das experimentell beobachtete makroskopische Materialverhalten nicht mit einer realistischen Wahl der mikrostrukturellen Parameter abgebildet werden kann. Dies ist vor allem deshalb problematisch, weil es bei Verwendung unrealistischer Materialparameter unwahrscheinlich erscheint, dass komplexe Lastfälle (welche sich ggf. der direkten experimentellen Untersuchung entziehen) korrekt vorhergesagt werden. Basierend auf einer eingehenden Diskussion der tatsächlichen Mikrostruktur morphotroper PZT-Keramiken wurden daher Modifikationen am hybriden Modell vorgenommen. Diese beinhalten die stark vereinfachte Berücksichtigung der experimentell beobachteten monoklinen Phase zusammen mit der zugehörigen hierarchischen Anordnung von Mikro- und Nanodomänen. Es konnte gezeigt werden, dass die durchgeführten Modifikationen die Reproduktion experimenteller Ergebnisse auf Grundlage realistisch erscheinender Materialparameter erlauben. Weiterhin wurden auch vorhersagende Berechnungen für ausgewählte Lastfälle durchgeführt und mit experimentellen Daten verglichen. Die dabei erreichte Übereinstimmung ist in Anbetracht der teilweise stark vereinfachenden Modellannahmen sehr gut. Abschließend sollte die Tauglichkeit des Modells für Vorhersagen des Materialverhaltens bei veränderlicher Lastrichtung überprüft werden. In diesem Zusammenhang stellte sich aber heraus, dass die üblicherweise hierzu verwendeten makroskopischen Polarisationsrotationsversuche nicht uneingeschränkt zu diesem Zweck geeignet sind. Entsprechend muss dieser Punkt vorerst offen bleiben.

Aus der vorliegenden Arbeit leitet sich eine Reihe an Ideen für weitere Untersuchungen ab. Beispielsweise sollte in der Zukunft die Implementierung des Materialmodells in einen FE-Code angestrebt werden, um auch Simulationen auf Bauteilebene durchführen zu können. Weiterhin bestehen noch einige Ansatzpunkte für weiterführende Forschungen zur Modellierung des Materialverhaltens morphotroper PZT-Keramiken. So liefert das vorgestellte Vorgehen einen ersten Ansatz zur Berücksichtigung der Abhängigkeit der reversiblen Eigenschaften dieser Materialien von der Lasthöhe und -geschichte. Bzgl. dieses Punktes sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig, da bisher eine weitgehende Konzentration auf das Großsignalverhalten erfolgte. Daneben sollten auch zusätzliche Betrachtungen zur kombinierten Berücksichtigung von Polarisationsrotation und Nanodomänen-Umklappen durchgeführt werden.

Künftige Untersuchungen betreffen auch Strategien zur Verminderung der Rechenzeiten. So bietet die gegenwärtige Implementierung in Programmcode noch einige Möglichkeiten der Optimierung. Außerdem hat sich gezeigt, dass gute Ergebnisse mit der Wahl eines Umklappexponenten nahe $n = 1$ erzielt werden. Allerdings musste eine zu starke Annäherung an den Wert $n = 1$ wegen der damit einhergehenden numerischen Besonderheiten ausgeschlossen werden. Die Implementierung eines effizienten Lösungsalgorithmus für den Spezialfall $n = 1$ erscheint erstrebenswert. Erste Vorüberlegungen deuten darauf hin, dass hieraus sogar eine Verminderung der Rechenzeiten resultieren könnte. Die in dieser Arbeit getroffene Ratenunabhängigkeitsannahme lässt sich prinzipiell durch die Wahl geeigneter Dissipationsfunktionale aufheben. Dabei kann die entwickelte Numerik in nahezu unveränderter Art- und Weise zum Einsatz kommen. Hieraus ergibt sich ein weites Feld an möglichen weiterführenden Forschungen.

Auch hinsichtlich experimenteller Untersuchungen zeigt die Arbeit Ansatzpunkte bzw. Bedarf auf. Zum einen lässt die jüngst gelungene Erzeugung hochwertiger morphotroper PZT-Einkristalle auf die Möglichkeit der Gewinnung von Einkristallparametern hoffen. Dies würde die Identifikation von Materialparametern deutlich vereinfachen. Zum an-

deren lassen die in dieser Arbeit gewonnen Resultate darauf schließen, dass noch keine geeigneten experimentellen Ergebnisse zur einfachen Verifikation der Vorhersagen von Materialmodellen bei Lastfällen mit Lastrichtungsänderung vorhanden sind. Eine Durchführung derartiger Experimente wäre wünschenswert.

A. Erfüllung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik und Dissipationsfunktional

A.1. Erfüllung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

Für das (hinreichend differenzierbare) Umklappfunktional (2.14) wird einerseits Konvexität gemäß (2.16) angenommen. Andererseits soll das Umklappfunktional die Bedingung (2.17) erfüllen. Aus Differentiation von (2.16) nach β an der Stelle $\beta = 0$ folgt unter Berücksichtigung von (2.14)

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left. \frac{\partial \phi}{\partial F^\xi} \right|_{F^\xi = F^{\xi,1}} (F^{\xi,2} - F^{\xi,1}) dV \leq \Phi(F^{\xi,2}) - \Phi(F^{\xi,1}). \quad (\text{A.1})$$

Zur Gewinnung dieser Ungleichung ist zu berücksichtigen, dass im Grenzfall $\beta = 0$ das Gleichheitszeichen in (2.16) gilt.

Es sei nun angenommen, dass $F^{\xi,1}$ ein Punkt auf der Umklappfläche ist und somit $\Phi|_{F^{\xi,1}} = 0$ gilt. Außerdem sei $F^{\xi,2} = 0$. Dann resultiert aus (A.1) unter Berücksichtigung von (2.17)

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left. \frac{\partial \phi}{\partial F^\xi} \right|_{F^\xi = F^{\xi,1}} F^{\xi,1} dV \geq 0. \quad (\text{A.2})$$

Bei Berechnung der Umklappraten f^ξ mit der assoziativen Umklappregel (2.18) und $\lambda \geq 0$ gilt damit

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} f^\xi F^\xi dV \geq 0 \quad (\text{A.3})$$

und die aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitete Forderung (2.13) ist im Fall $\Phi = 0$ erfüllt. Gemäß den Belastungs-Entlastungsbedingungen (2.19) ist $\Phi > 0$ nicht zulässig und für $\Phi < 0$ ist die Erfüllung des zweiten Hauptsatzes wegen $\lambda = 0$ trivial.

A.2. Dissipationsfunktional

Wenn $F^{\xi,1}$ und $F^{\xi,2}$ beides Punkte auf der Umklappfläche sind und somit $\Phi|_{F^{\xi,1}} = \Phi|_{F^{\xi,2}} = 0$ gilt, dann folgt aus (A.1) unter Berücksichtigung der assoziativen Umklappregel (2.18)

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi,1} f^{\xi,1} dV \geq \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi,2} f^{\xi,1} dV. \quad (\text{A.4})$$

Dieses Resultat wird häufig mit dem Begriff „Prinzip der maximalen Dissipation“ in Verbindung gebracht (siehe [132], S. 98 ff.). Übertragen auf den hier vorliegenden Fall eines Umklappfunktionals besagt dieses, dass sich die zu den gegebenen Umklappraten $f^{\xi,1}$ gehörigen Triebkraftfunktionen $F^{\xi,1}$ unter allen $\Phi = 0$ erfüllenden Triebkraftfunktionen derart einstellen, dass die Dissipationsleistungsdichte maximal wird. Aus (A.4) soll nun noch ein weiteres Resultat abgeleitet werden. Dazu sei angenommen, dass den beiden Punkten $F^{\xi,1}$ und $F^{\xi,2}$ auf der Umklappfläche die gleichen Umklappraten $f^{\xi,1} = f^{\xi,2} = f^\xi$ zugeordnet sind (damit dies möglich ist, muss die Auswärts-Normalenrichtung an beiden Punkten übereinstimmen). Dann folgt mit (A.4) und (2.13) für die zugehörigen Dissipationsleistungsdichten $\mathring{\Delta}^1$ und $\mathring{\Delta}^2$:

$$\begin{aligned} \mathring{\Delta}^1 &= \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi,1} f^{\xi,1} dV \geq \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi,2} f^{\xi,1} dV = \mathring{\Delta}^2 \\ \mathring{\Delta}^2 &= \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi,2} f^{\xi,2} dV \geq \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi,1} f^{\xi,2} dV = \mathring{\Delta}^1. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Dies impliziert $\mathring{\Delta}^1 = \mathring{\Delta}^2$. D. h., den Umklappraten f^ξ kann auf eindeutige Weise ein Wert für die Dissipationsleistungsdichte zugeordnet werden. Somit ist es möglich, $\mathring{\Delta}$ als eindeutiges Funktional der Raten f^ξ auszudrücken:

$$\mathring{\Delta} = \mathring{\Delta}(f^\xi). \quad (\text{A.6})$$

Bei Bezugnahme auf dieses von den Umklappraten abhängige Funktional wird der Begriff Dissipationsfunktional verwendet.

A.3. Berechnung des zum Umklappfunktional (2.48) gehörigen Dissipationsfunktionals

Während des Umklappens gilt $\Phi = 0$ und entsprechend kann

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV = 1 \quad (\text{A.7})$$

aus (2.48) geschlussfolgert werden.

Multiplikation von (2.51) mit F^ξ , Summation über $\xi = 1 \dots N^S$ und Mittelung über

alle Kornorientierungen liefert

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^\xi f^\xi dV = \lambda, \quad (\text{A.8})$$

wobei (A.7) benutzt wurde. Durch Vergleich mit (2.13) folgt

$$\mathring{\Delta} = \lambda. \quad (\text{A.9})$$

Einsetzen dieses Resultats in (2.51) führt auf

$$f^\xi = \frac{\mathring{\Delta}}{\eta^\xi} \left| \frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right|^{\frac{1}{n-1}} \text{sign} \left(\frac{F^\xi}{\eta^\xi} \right). \quad (\text{A.10})$$

Durch Auflösen von (A.10) nach den normierten Triebkraftfunktionen F^ξ/η^ξ erhält man

$$\frac{F^\xi}{\eta^\xi} = \text{sign}(f^\xi) \left| \frac{\eta^\xi f^\xi}{\mathring{\Delta}} \right|^{n-1}. \quad (\text{A.11})$$

Dieses Ergebnis wird in (A.7) eingesetzt und anschließend nach $\mathring{\Delta}$ aufgelöst. Es folgt

$$\mathring{\Delta} = \left(\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} |\eta^\xi f^\xi|^n dV \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (\text{A.12})$$

B. Positive Semidefinitheit von ψ^G

Die Diskussion der Definitheit von ψ^G erfolgt vorteilhaft in der im Abschnitt „Nomenklatur“ eingeführten Matrizenschreibweise. Dabei werden die Moduln \mathbf{S}^E , \mathbf{d} und $\boldsymbol{\kappa}^\sigma$ folgendermaßen in die symmetrische Matrix $\underline{\kappa}$ eingeordnet:

$$\underline{\kappa} = \underline{I}_2 \begin{pmatrix} S_{ijmn}^E & d_{mij} \\ d_{kmn} & \kappa_{km}^\sigma \end{pmatrix} \underline{I}_2. \quad (\text{B.1})$$

Es wird vorausgesetzt, dass $\underline{\kappa}$ positiv definit ist und linear von den makroskopischen remanenten Größen abhängt. Beides ist bei Verwendung der Zusammenhänge (2.37a)-(2.37c) und Wahl der Materialparameter im Rahmen der Beschränkungen von (2.39) der Fall.

Der in Gleichung (2.34) angegebene Ausdruck für ψ^G lautet in Matrizenschreibweise

$$\psi^G = \frac{1}{2} \underline{E}^{G\top} \underline{\kappa} \underline{E}^G. \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist \underline{E}^G durch die Zusammenhänge (2.33) bestimmt.

ψ^G ist positiv semidefinit bzgl. $(\underline{D}, \underline{q})$, wenn für die zweite Variation

$$\delta^2 \psi^G (\underline{D}, \underline{q}, \delta \underline{D}, \delta \underline{q}) \geq 0 \quad (\text{B.3})$$

für beliebige Wahlen $(\underline{D}, \underline{q}, \delta \underline{D}, \delta \underline{q})$ gilt (eine Erklärung der Notation ist im Abschnitt „Nomenklatur“ zu finden). Aus (2.33) folgt durch Linksmultiplikation mit $\underline{\kappa}$

$$\underline{\kappa} \underline{E}^G = \underline{D} - \underline{P}^r + \gamma (\underline{P}^r - \underline{P}^{r,G}). \quad (\text{B.4})$$

Die Größen $\underline{P}^{r,G}$ und \underline{P}^r hängen über die Beziehungen (2.4) und (2.5) linear von \underline{q} ab. Demzufolge ist die rechte Seite von (B.4) linear in den zu variierenden Größen $(\underline{D}, \underline{q})$. In der Folge verschwindet die zweite Variation dieser rechten Seite. Außerdem ist $\underline{\kappa}$ voraussetzungsgemäß linear von \underline{P}^r und damit auch linear von \underline{q} abhängig, sodass $\delta^2 \underline{\kappa} = \underline{0}$ resultiert. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wird durch beidseitiges Bilden der zweiten Variation in (B.4) sowie anschließende Linksmultiplikation von $\underline{E}^{G\top}$ die Gleichung

$$2 \underline{E}^{G\top} \delta \underline{\kappa} \delta \underline{E}^G + \underline{E}^{G\top} \underline{\kappa} \delta^2 \underline{E}^G = \underline{0} \quad (\text{B.5})$$

erhalten. Weiterhin errechnet sich die zweite Variation von ψ^G aus (B.2) zu

$$\delta^2 \psi^G = \delta \underline{E}^{G\top} \underline{\kappa} \delta \underline{E}^G + 2 \underline{E}^{G\top} \delta \underline{\kappa} \delta \underline{E}^G + \underline{E}^{G\top} \underline{\kappa} \delta^2 \underline{E}^G. \quad (\text{B.6})$$

Durch Kombination von (B.5) und (B.6) sowie Ausnutzung der positiven Definitheit von

$\underline{\kappa}$ folgt schließlich

$$\delta^2 \psi^G = \delta \underline{E}^{G^\top} \underline{\kappa} \delta \underline{E}^G \geq 0. \quad (\text{B.7})$$

Damit ist ψ^G positiv semidefinit bzgl. $(\underline{D}, \underline{q})$. Wenn nur eine (nichtverschwindende) Änderung von \underline{D} vorgenommen wird (d. h., $\delta \underline{q} = \underline{0}$), kann mit (B.7) und (B.4) sogar positive Definitheit gezeigt werden:

$$\delta^2 \psi^G = \delta \underline{D}^\top \underline{\kappa}^{-1} \delta \underline{D} > 0. \quad (\text{B.8})$$

C. Umklappfläche für tetragonale Keramiken im Fall $n = 2$

In diesem Teil des Anhangs wird ein Ausdruck für das Umklappfunktional $\Phi(\sigma_{kl}, E_k)$ einer getemperten Keramik im Fall $n = 2$ abgeleitet. Dabei sind nur 90°-Umklappprozesse mit der Umklappbarriere $\eta^\xi = \eta$ zugelassen. Weiterhin werden die Triebkraftfunktionen F^ξ gemäß Gleichung (2.58) verwendet.

Seien

$$\begin{pmatrix} n_k^{\text{ref},1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} n_k^{\text{ref},2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

die Koordinaten der intrinsischen Dipolrichtungen der Domänenvarianten $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ im Referenzkorn. Dann folgt mit Hilfe des Rotationstensors (2.2) für die Dipolrichtungen in einem Korn der Orientierung (Ω, Θ, Φ)

$$\begin{pmatrix} n_k^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Theta \cos \Omega \\ \cos \Theta \sin \Omega \\ -\sin \Theta \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} n_k^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \Phi \sin \Theta \cos \Omega - \cos \Phi \sin \Omega \\ \sin \Phi \sin \Theta \sin \Omega + \cos \Phi \cos \Omega \\ \sin \Phi \cos \Theta \end{pmatrix}. \quad (\text{C.2})$$

Die spontanen Verzerrungstensoren $\varepsilon^{\text{S},1}$ und $\varepsilon^{\text{S},2}$ der Domänenvarianten 1 und 2 sind

$$\varepsilon_{kl}^{\text{S},1} = \frac{3}{2} \varepsilon^{\text{S}} \left(n_k^1 n_l^1 - \frac{\delta_{kl}}{3} \right), \quad \varepsilon_{kl}^{\text{S},2} = \frac{3}{2} \varepsilon^{\text{S}} \left(n_k^2 n_l^2 - \frac{\delta_{kl}}{3} \right), \quad (\text{C.3})$$

wobei δ_{kl} das Kronecker-Symbol und ε^{S} die spontane Dehnung bezeichnen. Auf ähnliche Weise erhält man für die spontanen Polarisationsvektoren $\mathbf{P}^{\text{S},1}$ und $\mathbf{P}^{\text{S},2}$ der Domänenvarianten 1 und 2

$$P_k^{\text{S},1} = P^{\text{S}} n_k^1, \quad P_k^{\text{S},2} = P^{\text{S}} n_k^2, \quad (\text{C.4})$$

wobei P^{S} die spontane Polarisation ist.

Es wird angenommen, dass während der Aktivität des 90°-Umklappprozesses $\xi = 1$ mit positiver Rate f^1 die Domänenvariante 1 in die Domänenvariante 2 umklappt. Die zugehörige Triebkraftfunktion F^1 kann aus (2.58) ermittelt werden und lautet

$$F^1 = \sigma_{kl} \left(\varepsilon_{kl}^{\text{S},2} - \varepsilon_{kl}^{\text{S},1} \right) + E_k \left(P_k^{\text{S},2} - P_k^{\text{S},1} \right). \quad (\text{C.5})$$

Alle weiteren 90°-Umklappprozesse können auf gleiche Weise behandelt werden. Allerdings lässt sich leicht zeigen, dass alle 90°-Umklappprozesse den gleichen Beitrag zum Integral in (2.48) leisten. Daher kann unter Berücksichtigung der insgesamt 12 vorhande-

nen Umklappsysteme/Umklaappprozesse (2.48) als

$$\Phi = \int_V 12 \left(\frac{F^1}{\eta} \right)^2 dV - 1 \quad (\text{C.6})$$

geschrieben werden.

Aufgrund der Isotropieeigenschaft des getemperten Zustands ist es o. B. d. A. möglich, ein Hauptspannungssystem anzunehmen. D. h., $\sigma_{11} = \sigma_{\text{I}}$, $\sigma_{22} = \sigma_{\text{II}}$, $\sigma_{33} = \sigma_{\text{III}}$ und $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0$. Die zugehörigen elektrischen Felder werden mit $E_1 = E_{\text{I}}$, $E_2 = E_{\text{II}}$ und $E_3 = E_{\text{III}}$ bezeichnet. Unter Verwendung dieser Vereinfachung und der Gleichungen (C.2)-(C.5) resultiert aus (C.6):

$$\Phi = \frac{(\sigma_{\text{I}} - \sigma_{\text{II}})^2 + (\sigma_{\text{II}} - \sigma_{\text{III}})^2 + (\sigma_{\text{III}} - \sigma_{\text{I}})^2}{2\sigma_0^2} + \frac{E_{\text{I}}^2 + E_{\text{II}}^2 + E_{\text{III}}^2}{E_0^2} - 1. \quad (\text{C.7})$$

Dabei ist von den Abkürzungen

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{5}{36}} \frac{\eta}{\varepsilon^{\text{S}}}, \quad E_0 = \sqrt{\frac{1}{8}} \frac{\eta}{P^{\text{S}}}. \quad (\text{C.8})$$

Gebrauch gemacht worden. Die Integration von (C.6) wurde mit der Symbolic Math Toolbox von Matlab (The MathWorks, Inc.) durchgeführt. Es ist aus (C.7) offensichtlich, dass die Umklappfläche $\Phi = 0$ in Abwesenheit elektrischer Belastung identisch mit der Mises-Fließfläche ist.

D. Numerische Auswertung des hybriden Materialmodells

Das grundsätzliche Vorgehen zur Behandlung eines vorgegebenen Lastinkrements zwischen $(\boldsymbol{\varepsilon}^{(k)}, \mathbf{D}^{(k)})$ und $(\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}, \mathbf{D}^{(k+1)})$ ist in Abschnitt 3.1.4 zusammengefasst. Die Hauptschwierigkeit besteht dabei in der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems, welches gemäß (3.23) im Fall $\Phi^{(T)} > 0$ auftritt. Zunächst wird der Algorithmus zur Lösung dieses Problems beschrieben. Der Fall des Vorhandenseins reversibler Umklappprozesse ist als Sonderfall in den Betrachtungen enthalten. Hierauf wird, genau wie auf die numerische Auswertung des hybriden Modells bei Vorgabe von $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E})$, an geeigneter Stelle nochmals kurz eingegangen.

Für die folgenden Ausführungen wird stets davon ausgegangen, dass alle auftretenden Integrale über den Kornorientierungsraum unter Verwendung von (3.30) diskretisiert wurden. Hierdurch werden aus Funktionalen Funktionen und aus den inneren Variablenfunktionen eine endliche Anzahl an inneren Variablen.

Die in der Programmiersprache C++ durchgeführte programmtechnische Umsetzung weicht (hauptsächlich aus Gründen der effizienteren Berechnung einiger Größen) in einigen Details vom geschilderten Vorgehen ab.

D.1. Modifikationen des konvexen Minimierungsproblems

Wie in Kapitel 3 ausführlich diskutiert, resultieren die im Fall $\Phi^{(T)} > 0$ zu erfüllenden nichtlinearen Gleichungen in (3.23) aus den Stationaritätsbedingungen der Funktion $\Delta\Pi$ im konvexen Minimierungsproblem (3.4). Dieses Minimierungsproblem soll mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens direkt gelöst werden. Allerdings ist es für die Anwendung des Newton-Raphson-Verfahrens in jedem Fall erforderlich, dass die zweiten partiellen Ableitungen von $\Delta\Pi = \Psi^{(k+1)} - \Psi^{(k)} + \mathring{\Delta}$ nach $\Delta f^{\xi,g}$ (und entsprechend auch die zweiten partiellen Ableitungen der einzelnen Beiträge) frei von Unendlichkeitsstellen sind. Während diese Differenzierbarkeitsanforderung für die in dieser Arbeit verwendeten Ansätze für $\Psi^{(k+1)}$ erfüllt ist, besitzt der Beitrag der Dissipationsfunktion

$$\mathring{\Delta}(\Delta f^{\xi,g}) = \left(\sum_{g=1}^{N^G} w^g \sum_{\xi=1}^{N^S} |\eta^\xi \Delta f^{\xi,g}|^n \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{D.1})$$

im Fall $1 < n < 2$ eine solche Unendlichkeitsstelle in der zweiten partiellen Ableitung. Dies ergibt sich aus der formalen Berechnung der ersten und zweiten partiellen Ableitungen

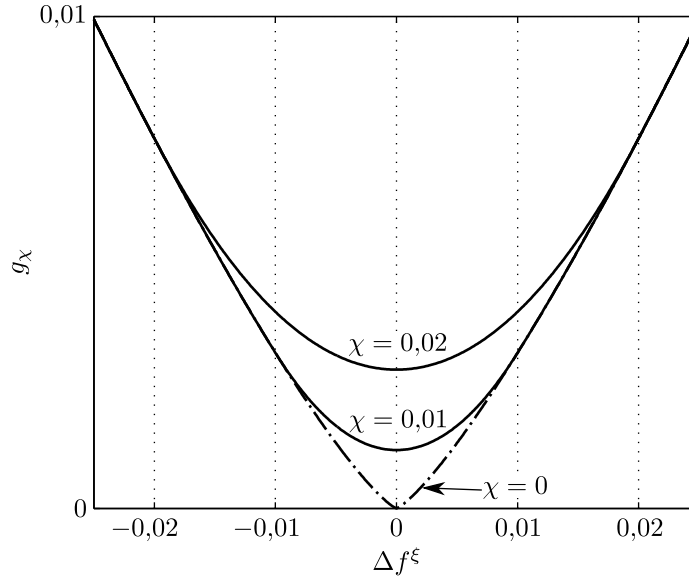


Abbildung D.1.: Funktion g_χ im Fall $n = 1,25$ für $\chi = 0$, $\chi = 0,01$ sowie $\chi = 0,02$.

von $\mathring{\Delta}$. Nach einiger Rechnung folgt für diese:

$$\frac{\partial \mathring{\Delta}}{\partial \Delta f^{\xi,g}} = w^g \left| \frac{\eta^\xi \Delta f^{\xi,g}}{\mathring{\Delta}} \right|^{n-1} \eta^\xi \text{sign}(\Delta f^{\xi,g}) \quad (\text{D.2a})$$

$$\frac{\partial^2 \mathring{\Delta}}{\partial \Delta f^{\xi,g} \partial \Delta f^{\eta,h}} = \frac{n-1}{\mathring{\Delta}} \left(w^g \left| \frac{\eta^\xi \Delta f^{\xi,g}}{\mathring{\Delta}} \right|^{n-2} (\eta^\xi)^2 \delta^{\xi\eta} \delta^{gh} - \frac{\partial \mathring{\Delta}}{\partial \Delta f^{\xi,g}} \frac{\partial \mathring{\Delta}}{\partial \Delta f^{\eta,h}} \right). \quad (\text{D.2b})$$

Hierbei ist $\delta^{\xi\eta} = 1$ falls $\xi = \eta$ und sonst null. Genauso ist $\delta^{gh} = 1$ falls $g = h$ und sonst null. Es ist aus (D.2b) offensichtlich, dass für $\Delta f^{\xi,g} = 0$ eine Unendlichkeitsstelle in der zweiten partiellen Ableitung $\partial^2 \mathring{\Delta} / (\partial \Delta f^{\xi,g})^2$ auftritt, falls $1 < n < 2$ gilt. Wenn alle $\Delta f^{\xi,g}$ gleichzeitig verschwinden, existieren wegen $\mathring{\Delta} = 0$ auch die ersten partiellen Ableitungen von $\mathring{\Delta}$ nicht. Um diese Differenzierbarkeitsschwierigkeiten zu beheben, wird für den Fall $1 < n < 2$ die modifizierte Dissipationsfunktion $\mathring{\Delta}_\chi$ eingeführt:

$$\mathring{\Delta}_\chi(\Delta f^{\xi,g}) = \left(\sum_{g=1}^{N^G} w^g \sum_{\xi=1}^{N^S} (\eta^\xi)^n g_\chi(\Delta f^{\xi,g}) \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{D.3})$$

mit

$$g_\chi(\Delta f^{\xi,g}) = \begin{cases} |\Delta f^{\xi,g}|^n & \text{falls } |\Delta f^{\xi,g}| \geq \chi \\ \frac{n}{2} \chi^{n-2} (\Delta f^{\xi,g})^2 + \chi^n \left(1 - \frac{n}{2}\right) & \text{sonst.} \end{cases}$$

Dabei ist $\chi > 0$ eine geeignet zu wählende Konstante. Eine wichtige Eigenschaft der modifizierten Dissipationsfunktion ist $\mathring{\Delta}_\chi > 0$. Zur Veranschaulichung der $\mathring{\Delta}_\chi$ zugrunde liegenden Idee ist die Funktion g_χ in Abb. D.1 für den Fall $n = 1,25$ für $\chi = 0,02$, $\chi = 0,01$ sowie den Grenzfall $\chi = 0$ dargestellt. Für $\chi = 0$ geht $\mathring{\Delta}_\chi$ wieder in die ursprüngliche Dissipationsfunktion (D.1) über. Wenn in (3.4) die Dissipationsfunktion $\mathring{\Delta}$

durch die modifizierte Version $\mathring{\Delta}_\chi$ ersetzt wird, ist daher zu erwarten, dass für $\chi \rightarrow 0$ die Lösung gegen die des ursprünglichen Problems konvergiert. Dieser Aspekt wird für die numerische Auswertung des hybriden Materialmodells ausgenutzt. Für die ersten und zweiten partiellen Ableitungen von $\mathring{\Delta}_\chi$ gilt

$$\frac{\partial \mathring{\Delta}_\chi}{\partial \Delta f^{\xi,g}} = \frac{w^g}{n} \mathring{\Delta}_\chi^{1-n} (\eta^\xi)^n g'_\chi (\Delta f^{\xi,g}) \quad (\text{D.4a})$$

$$\frac{\partial^2 \mathring{\Delta}_\chi}{\partial \Delta f^{\xi,g} \partial \Delta f^{\eta,h}} = \frac{w^g}{n} \mathring{\Delta}_\chi^{1-n} (\eta^\xi)^n g''_\chi (\Delta f^{\xi,g}) \delta^{\xi\eta} \delta^{gh} - \frac{n-1}{\mathring{\Delta}_\chi} \frac{\partial \mathring{\Delta}_\chi}{\partial \Delta f^{\xi,g}} \frac{\partial \mathring{\Delta}_\chi}{\partial \Delta f^{\eta,h}}. \quad (\text{D.4b})$$

Dabei sind die Funktionen g'_χ und g''_χ durch

$$\begin{aligned} g'_\chi (\Delta f^{\xi,g}) &= \begin{cases} n |\Delta f^{\xi,g}|^{n-1} \text{sign} (\Delta f^{\xi,g}) & \text{falls } |\Delta f^{\xi,g}| \geq \chi \\ n \chi^{n-2} \Delta f^{\xi,g} & \text{sonst} \end{cases} \\ g''_\chi (\Delta f^{\xi,g}) &= \begin{cases} n(n-1) |\Delta f^{\xi,g}|^{n-2} & \text{falls } |\Delta f^{\xi,g}| \geq \chi \\ n \chi^{n-2} & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

gegeben. Es ist leicht zu prüfen, dass die ersten partiellen Ableitungen (D.4a) stetig sind. Dies impliziert einfache totale Differenzierbarkeit von $\mathring{\Delta}_\chi$. Entsprechend tritt bei gleichzeitigem Verschwinden aller $\Delta f^{\xi,g}$ auch keine Unendlichkeitsstelle mehr auf. In den zweiten partiellen Ableitungen (D.4b) sind ebenfalls keine Unendlichkeitsstellen mehr vorhanden. Allerdings treten Sprünge auf, da g''_χ bei $|\Delta f^{\xi,g}| = \chi$ diskontinuierlich ist. Diese Sprünge stellen aber keine grundsätzliche Schwierigkeit für das Newton-Raphson-Verfahren dar.

Im Folgenden wird noch die Konvexität der modifizierten Dissipationsfunktion $\mathring{\Delta}_\chi$ diskutiert. Diese Funktion ist unter Annahme hinreichender Differenzierbarkeit konvex, wenn die zugehörige Hesse-Matrix positiv semidefinit ist. Dies entspricht der Forderung

$$\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi = \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{h=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} \sum_{\eta=1}^{N^S} \frac{\partial^2 \mathring{\Delta}_\chi}{\partial \Delta f^{\xi,g} \partial \Delta f^{\eta,h}} \delta \Delta f^{\xi,g} \delta \Delta f^{\eta,h} \geq 0 \quad (\text{D.6})$$

für beliebige Wahlen von $\Delta f^{\xi,g}$ und $\delta \Delta f^{\xi,g}$. Wie schon angesprochen, treten in den zweiten partiellen Ableitungen von $\mathring{\Delta}_\chi$ Sprünge auf, sobald für ein oder mehrere Umklappinkremente $|\Delta f^{\xi,g}| = \chi$ gilt. In diesem Fall ist die Hesse-Matrix nicht definiert und eine Konvexitätsuntersuchung basierend auf (D.6) eigentlich nicht möglich. Wenn aber ausgehend von einem Punkt $\Delta f^{\xi,g}$ eine Bewegung in die Richtung $\delta \Delta f^{\xi,g}$ erfolgt, kann es dabei nur zu einer endlichen Anzahl an Sprüngen in der Krümmung von $\mathring{\Delta}_\chi$ kommen. Da der Anstieg von $\mathring{\Delta}_\chi$ bei Bewegung in der Richtung $\delta \Delta f^{\xi,g}$ wegen der einfachen totalen Differenzierbarkeit von $\mathring{\Delta}_\chi$ stetig ist, sind diese Sprünge ohne Einfluss auf die Untersuchung der Konvexität und brauchen deshalb nicht weiter berücksichtigt werden (d. h., die Erfüllung von (D.6) für beliebige Umklappinkremente, ausgenommen solche mit $|\Delta f^{\xi,g}| = \chi$ für mindestens eine Belegung von ξ und g , ist hinreichend für Konvexität von $\mathring{\Delta}_\chi$). Mit

(D.4a) und (D.4b) wird aus (D.6)

$$\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi = \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} \frac{w^g}{n} \mathring{\Delta}_\chi^{1-n} (\eta^\xi)^n g''_\chi (\Delta f^{\xi,g}) (\delta \Delta f^{\xi,g})^2 - \frac{n-1}{\mathring{\Delta}_\chi} (\delta \mathring{\Delta}_\chi)^2 \geq 0, \quad (\text{D.7})$$

wobei

$$\delta \mathring{\Delta}_\chi = \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} \frac{w^g}{n} \mathring{\Delta}_\chi^{1-n} (\eta^\xi)^n g'_\chi (\Delta f^{\xi,g}) \delta \Delta f^{\xi,g}. \quad (\text{D.8})$$

Es werden nun diejenigen $\delta \Delta f^{\xi,g,\min}$ gesucht, welche $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi$ für eine gegebene Wahl $\delta \mathring{\Delta}_\chi = p$ und $\Delta f^{\xi,g}$ minimieren. Dies führt auf die Suche des stationären Punktes von

$$I = \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} \frac{w^g}{n} \mathring{\Delta}_\chi^{1-n} (\eta^\xi)^n g''_\chi (\Delta f^{\xi,g}) (\delta \Delta f^{\xi,g})^2 - \frac{n-1}{\mathring{\Delta}_\chi} p^2 - \tau (\delta \mathring{\Delta}_\chi - p), \quad (\text{D.9})$$

wobei die Bedingung $\delta \mathring{\Delta}_\chi = p$ mittels des Lagrange'schen Multiplikators τ eingebaut wurde. Eine Auswertung der Stationaritätsbedingungen von (D.9) liefert die Beziehungen

$$\delta \Delta f^{\xi,g,\min} = \frac{\tau}{2} \Delta f^{\xi,g} \begin{cases} \frac{1}{n-1} & \text{falls } |\Delta f^{\xi,g}| \geq \chi \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

Die Angabe eines expliziten Ausdrucks für den Lagrange'schen Multiplikator τ am stationären Punkt ist für die folgenden Betrachtungen nicht erforderlich. Dass die Lösung (D.10) eindeutig ist und tatsächlich ein Minimum für $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi$ unter der Nebenbedingung $\delta \mathring{\Delta}_\chi = p$ realisiert, folgt aus der leicht zu zeigenden positiven Definitheit des Terms unter der Doppelsumme in (D.9) sowie der Linearität der Nebenbedingung $\delta \mathring{\Delta}_\chi = p$ bzgl. $\delta \Delta f^{\xi,g}$. Aus Einsetzen von (D.10) in (D.7) ergibt sich für den minimalen Wert $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi^{\min}$ von $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi$ nach längerer Rechnung

$$\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi^{\min} = \frac{1}{4} \tau^2 Q \left(1 - \frac{n-1}{\mathring{\Delta}_\chi} Q \right) \quad (\text{D.11})$$

mit

$$Q = \frac{\mathring{\Delta}_\chi^{1-n}}{n-1} \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} w^g (\eta^\xi)^n \begin{cases} |\Delta f^{\xi,g}|^n & \text{falls } |\Delta f^{\xi,g}| \geq \chi \\ (n-1) \chi^{n-2} (\Delta f^{\xi,g})^2 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{D.12})$$

Die Größe Q ist offensichtlich nichtnegativ. Damit gilt $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi^{\min} \geq 0$, falls der eingeklammerte Term in (D.11) nichtnegativ ist. Mit einiger Rechnung ist es möglich zu zeigen, dass Q auch als

$$Q = \frac{\mathring{\Delta}_\chi^{1-n}}{n-1} \left[\mathring{\Delta}_\chi^n - \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} w^g (\eta^\xi)^n q_\chi (\Delta f^{\xi,g}) \right] \quad (\text{D.13})$$

geschrieben werden kann. Die Funktion $q_\chi(\Delta f^{\xi,g})$ ist dabei durch

$$q_\chi(\Delta f^{\xi,g}) = \begin{cases} 0 & \text{falls } |\Delta f^{\xi,g}| \geq \chi \\ \left(1 - \frac{n}{2}\right) \chi^n \left[\left(\frac{\Delta f^{\xi,g}}{\chi}\right)^2 + 1 \right] & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{D.14})$$

gegeben. Für den betrachteten Fall $1 < n < 2$ ist q_χ stets nichtnegativ. Unter Berücksichtigung dieses Faktors liefert Einsetzen von (D.13) in den eingeklammerten Term aus (D.11)

$$\left(1 - \frac{n-1}{\mathring{\Delta}_\chi} Q\right) = \mathring{\Delta}_\chi^{-n} \sum_{g=1}^{N^G} \sum_{\xi=1}^{N^S} w^g (\eta^\xi)^n q_\chi(\Delta f^{\xi,g}) \geq 0. \quad (\text{D.15})$$

Damit folgt $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi^{\min} \geq 0$. Dieses Resultat ist unabhängig von τ bzw. p . In Kombination mit der Minimumeigenschaft von $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi^{\min}$ resultiert schließlich $\delta^2 \mathring{\Delta}_\chi \geq 0$ und daher Konvexität von $\mathring{\Delta}_\chi$. Dies hat die günstige Auswirkung, dass die Konvexität des Minimierungsproblems auch nach Ersetzen von $\mathring{\Delta}$ durch $\mathring{\Delta}_\chi$ in (3.4) bestehen bleibt.

Es erweist sich für eine effiziente Lösung des (nun modifizierten) Minimierungsproblems (3.4) als günstig, die remanenten Verzerrungen und remanenten Polarisationen formal als unabhängige Größen zu betrachten und den Zusammenhang zwischen den inneren Variablen und den remanenten Größen mittels der Lagrange'schen Multiplikatoren $\underline{\tau}$ herzustellen. Unter Verwendung von (3.4), (2.27), (2.36a), (2.36b) und (B.1) sowie der im Abschnitt „Nomenklatur“ vereinbarten Matrizenschreibweise folgen damit die Umklappinkremente $\Delta \underline{f}^g$ aus dem stationären Punkt $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ der Funktion

$$\begin{aligned} \Delta \Pi^D &= \Psi^{(k+1)} + \underline{\tau}^\top \left(\underline{P}^r - \sum_{g=1}^{N^G} w^g \underline{P}^{r,G,g} \right) + \mathring{\Delta}_\chi(\Delta \underline{f}^g) \\ &= \frac{1}{2} \left(\underline{D}^{(k+1)} - \underline{P}^r \right)^\top \underline{\kappa}^{-1} \left(\underline{D}^{(k+1)} - \underline{P}^r \right) \\ &\quad + \sum_{g=1}^{N^G} w^g \left[\frac{\gamma^2}{2} (\underline{P}^r - \underline{P}^{r,G,g})^\top \underline{\kappa}^{-1} (\underline{P}^r - \underline{P}^{r,G,g}) + \psi^q(\underline{q}^{(k+1),g}) + \psi^{\text{lu}}(\underline{q}^{(k+1),g}) \right] \\ &\quad + \underline{\tau}^\top \left(\underline{P}^r - \sum_{g=1}^{N^G} w^g \underline{P}^{r,G,g} \right) + \mathring{\Delta}_\chi(\Delta \underline{f}^g) \\ &= \tilde{\Psi}^{(k+1)} + \mathring{\Delta}_\chi(\Delta \underline{f}^g). \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

Dabei verweist der Superskript 'D' in $\Delta \Pi^D$ darauf, dass die Verzerrung und die elektrische Verschiebungsflussdichte vorgegeben werden. Ferner sind die Beziehungen

$$\underline{P}^{r,G,g} = \underline{P}^{S,g} \underline{q}^{(k+1),g} \quad (\text{D.17a})$$

$$\underline{q}^{(k+1),g} = \underline{q}^{(k),g} + \underline{A} \Delta \underline{f}^g \quad (\text{D.17b})$$

zu nutzen, um $\underline{P}^{r,G,g}$ sowie $\underline{q}^{(k+1),g}$ durch von $\Delta \underline{f}^g$ abhängige Ausdrücke zu ersetzen. Die

Spaltenmatrix $\underline{\tau}$ enthält die Lagrange'schen Multiplikatoren zum Einbau der aus (2.5) folgenden Nebenbedingungen

$$\underline{P}^r - \sum_{g=1}^{N^G} w^g \underline{P}^{r,G,g} = \underline{0}. \quad (\text{D.18})$$

Der bzgl. der Minimierung (bzw. Stationärwertfindung) konstante Term $\Psi^{(k)}$ aus (3.4) wurde in (D.16) weggelassen und außerdem die Funktion $\tilde{\Psi}^{(k+1)}$ als Summe von $\Psi^{(k+1)}$ und dem Nebenbedingungsterm definiert. Grundsätzlich ist zu beachten, dass $\underline{\kappa}$ von \underline{P}^r abhängen kann, siehe (2.37a)-(2.37c). Für $n \geq 2$ ist in (D.16) die Dissipationsfunktion $\dot{\Delta}$ anstatt der modifizierten Dissipationsfunktion $\dot{\Delta}_\chi$ zu verwenden.

Gegenstand der folgenden Betrachtungen ist die Bestimmung des stationären Punktes von $\Delta\Pi^D$ für eine hinreichend kleine Wahl des in ψ^{lu} auftretenden Barriere-Parameters μ und der in $\dot{\Delta}_\chi$ auftretenden Konstante χ . Dieser Punkt realisiert den bei Erfüllung der Nebenbedingung (D.18) minimal möglichen Wert von $\Delta\Pi^D$. Daher wird das Finden des stationären Punktes von $\Delta\Pi^D$ im Folgenden auch als „Minimierungsproblem“ und der stationäre Punkt von $\Delta\Pi^D$ als „Minimum“ bezeichnet, obwohl aus mathematischer Sicht aufgrund der Lagrange'schen Multiplikatoren eigentlich ein Sattelpunktproblem bzw. ein Sattelpunkt vorliegt.

D.2. Lösungsalgorithmus

Ausgangspunkt für das Finden des Minimums von $\Delta\Pi^D$ ist der alte Materialzustand $\underline{q}^{(k),g}$ sowie die neue Last $\underline{D}^{(k+1)}$. Erfahrungsgemäß erfordert die direkte Ermittlung des Minimums von $\Delta\Pi^D$ für die angestrebten „kleinen“ Werte von μ und χ eine sehr große Anzahl an Iterationen mit dem Newton-Raphson-Verfahren. Daher wird eine Serie von s Minimierungsproblemen gelöst, wobei μ und χ schrittweise verringert werden. Dabei kann die für gegebenes μ und χ erhaltene Lösung als Iterationsstartwert für den Lösungsprozess mit verringertem μ und χ verwendet werden. Dieses Vorgehen ermöglicht eine erhebliche Verringerung der benötigten Anzahl an Iterationsschritten. Die Lösung einer Serie von Minimierungsproblemen mit schrittweiser Verringerung des Barriere-Parameters μ der logarithmischen Barrierefunktion (2.43) ist unter dem Namen „Barriere-Methode mit logarithmischer Barrierefunktion“ (häufig auch: „Innere-Punkte-Verfahren mit logarithmischer Barrierefunktion“) bekannt. Ein guter Überblick über diese Verfahren ist in [31] gegeben. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das in dem genannten Artikel als Verbesserung der klassischen Barriere-Methode (S. 540 ff. in [31]) angesehene primal-duale Verfahren (S. 574 ff. in [31]) ebenfalls implementiert wurde. Dies lieferte aber keine Verbesserung hinsichtlich Effizienz und Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse, sodass auf die klassische Barriere-Methode zurückgegangen wurde.

Der verwendete Algorithmus zur Ermittlung der Umklappinkremente $\Delta \underline{f}^g$ und des neuen inneren Materialzustands $\underline{q}^{(k+1),g}$ ist (in etwas vereinfachter Weise) mittels Pseudocode in Algorithmus 1 dargestellt. Die Bedeutung der einzelnen Zeilen des Algorithmus wird im Folgenden näher besprochen:

Zeile 1: Neben $(\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g})$ müssen dem Algorithmus weitere Eingangsgrößen übergeben werden. Dabei ist χ_0 der Startwert für den in (D.3) auftretenden Parameter

Algorithmus 1

```

1: procedure BERECHNENEUENINNERENZUSTAND( $\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \chi_0, \mu_0, r_\mu, r_\chi, s$ )
2:    $\mu \leftarrow \mu_0$ 
3:    $\chi \leftarrow \chi_0$ 
4:    $[\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}] \leftarrow \text{BERECHNESTARTWERTE}(\underline{q}^{(k),g})$ 
5:   for  $i \leftarrow 1, s$  do
6:      $[\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}] \leftarrow \text{FINDEMIN}(\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}, \mu, \chi)$ 
7:      $\mu \leftarrow \mu_0 / (r_\mu i)$ 
8:      $\chi \leftarrow \text{BERECHNEMITTLERESUMKLAPPINKREMENT}(\Delta \underline{f}^g) / (r_\chi i)$ 
9:   end for
10:   $\underline{q}^{(k+1),g} \leftarrow \text{BERECHNEVOLUMENANTEILEAUSINKREMENTEN}(\underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g)$ 
11:  return  $\underline{q}^{(k+1),g}$ 
12: end procedure

```

χ . In praktischen Rechnungen hat sich die Verwendung von $\chi_0 = 1/N^S$ als zweckmäßig herausgestellt. Die Größe μ_0 ist der Startwert für den Barriere-Parameter. Typischerweise wurde hierfür $\mu_0 = 0,1\eta^{\text{ref}}$ verwendet, wobei η^{ref} die Größenordnung der Umklappbarrieren charakterisiert. Durch r_μ und r_χ wird angegeben, wie stark μ und χ pro Durchlauf der in Zeile 5 beginnenden Schleife reduziert werden. Typische Werte sind $r_\mu = 10$ und $r_\chi = 10$. Schließlich ist s die Anzahl der Schleifendurchläufe. In praktischen Rechnungen wurde meist $s = 5$ verwendet. Prinzipiell ist es aber auch möglich, die Anzahl an Schleifendurchläufen basierend auf einem Konvergenzkriterium (beispielsweise für die Änderung der berechneten Umklappinkremente $\Delta \underline{f}^g$ in aufeinanderfolgenden Schleifendurchläufen) festzulegen.

Zeilen 2–3: Hier erfolgt die Zuweisung der Startwerte μ_0 und χ_0 zu μ bzw. χ .

Zeile 4: An dieser Stelle werden mittels der Funktion BERECHNESTARTWERTE die vom alten Materialzustand $\underline{q}^{(k),g}$ abhängigen Iterationsstartwerte für die anschließende Suche des Minimums von $\Delta \Pi^D$ festgelegt. Auf die Berechnung der Iterationsstartwerte wird später im Detail eingegangen.

Zeilen 5–9: Der eigentliche Lösungsprozess erfolgt in s Schleifendurchläufen. Dabei werden in jedem Durchlauf neue, typischerweise verringerte Werte für μ und χ verwendet. Die in Zeile 6 aufgerufene Funktion FINDEMIN berechnet das Minimum von $\Delta \Pi^D$ für die gegenwärtigen Werte von μ und χ . Im Rahmen des dazu genutzten Newton-Raphson-Verfahrens werden die vorhergehenden Belegungen von $\Delta \underline{f}^g$, \underline{P}^r und $\underline{\tau}$ als Iterationsstartwerte verwendet. Die Ausgabe von FINDEMIN sind aktualisierte Werte für $\Delta \underline{f}^g$, \underline{P}^r und $\underline{\tau}$. In den Zeilen 7 und 8 werden neue Werte für μ und χ festgelegt, bevor (möglicherweise) ein weiterer Schleifendurchlauf stattfindet. Hierbei wird μ stets um den Faktor r_μ kleiner. Zur Berechnung des neuen Wertes von χ wird die Funktion BERECHNEMITTLERESUMKLAPPINKREMENT aufgerufen. Diese wird genau wie FINDEMIN weiter unten noch genauer beschrieben.

Zeile 10: Nachdem nach s Schleifendurchläufen hinreichend genaue Werte für $\Delta \underline{f}^g$, \underline{P}^r und $\underline{\tau}$ gefunden wurden, erfolgt an dieser Stelle unter Verwendung der Funktion BERECHNEVOLUMENANTEILEAUSINKREMENTEN die Berechnung des neuen inneren

Materialzustands in Form der Volumenanteile $\underline{q}^{(k+1),g}$ der Domänenvarianten. Dabei wertet `BERECHNEVOLUMENANTEILEAUSINKREMENTEN` die Gleichung (D.17b) aus. Basierend auf $\underline{q}^{(k+1),g}$ und den zugehörigen remanenten Verzerrungen und Polarisationen \underline{P}^r können dann mit (2.44) die neuen $\underline{D}^{(k+1)}$ zugeordneten mechanischen Spannungen und elektrischen Felder $\underline{E}^{(k+1)}$ ermittelt werden. Damit ist das Lastinkrement abgeschlossen.

D.2.1. Iterationsstartwerte (Funktion `BERECHNESTARTWERTE`)

Die in Zeile 4 von Algorithmus 1 aufgerufene Funktion `BERECHNESTARTWERTE` stellt die Startwerte $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ für die erste Minimierung von $\Delta \Pi^D$ bereit. Grundsätzlich wäre es möglich, die Startwerte für $\Delta \underline{f}^g$ und $\underline{\tau}$ auf null zu setzen und für \underline{P}^r die remanenten Verzerrungen und Polarisationen am Ende des vorhergehenden Lastinkrementes zu verwenden. Allerdings ist dies aus folgendem Grund ungünstig: Am Ende des vorhergehenden Lastinkrementes gilt $\mu = \mu_0 / r_\mu^{s-1}$. Im Gegensatz dazu beginnt die erste Minimierung von $\Delta \Pi^D$ im gegenwärtigen Lastinkrement mit $\mu = \mu_0$. Wenn nun am Ende des vorhergehenden Lastinkrementes einige Volumenanteile der Domänenvarianten nahe null sind, ist aus (2.43) offensichtlich, dass bei der sprunghaften Erhöhung von μ um $s-1$ Größenordnungen der Beitrag der logarithmischen Barrierefunktion sehr groß wird. Dies ist aus numerischer Sicht insbesondere im Hinblick auf die Invertierbarkeit der Hesse-Matrix von $\Delta \Pi^D$ problematisch, da diese einige sehr große Eigenwerte bekommt und schlecht konditioniert wird.

Die Entwicklung von Strategien zur Wahl von Iterationsstartwerten für $\Delta \underline{f}^g$ hängt stark von den konkreten Eigenschaften der Konnektivitätsmatrix \underline{A} ab. Beispielhaft wird im Folgenden der häufig auftretende Fall diskutiert, dass die Zahl der Umklappprozesse mindestens so groß wie die der Domänenvarianten ist ($N^S \geq N^Q$). Ferner sei angenommen, dass mit diesen Umklappprozessen die Volumenanteile der Domänenvarianten unter den Beschränkungen (2.3a) und (2.3b) aus kinematischer Sicht auf beliebige Weise beeinflusst werden können. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, die Iterationsstartwerte für $\Delta \underline{f}^g$ so zu wählen, dass

$$\underline{q}^{(k),g} + \underline{A} \Delta \underline{f}^g = \underline{q}^0 \quad (\text{D.19})$$

gilt. D. h., Ausgangspunkt für die Lösung des Minimierungsproblems ist der getemperte Materialzustand. Für diesen sind die Volumenanteile der Domänenvarianten typischerweise hinreichend weit entfernt von null. Die Gleichung (D.19) ist für jeden Integrationspunkt separat zu lösen. Zur Bestimmung der Iterationsstartwerte $\Delta \underline{f}^g$ wird zunächst die letzte Zeile in $\underline{q}^{(k),g}$, \underline{A} und \underline{q}^0 in (D.19) gestrichen. Dies ist notwendig, da wegen der Forderung (2.8) stets $\sum_{\alpha=1}^{N^Q} q^{\alpha(k),g} = \sum_{\alpha=1}^{N^Q} q^{\alpha,0} = 1$ gilt und demzufolge (D.19) für jeden Integrationspunkt nur $N^Q - 1$ unabhängigen Gleichungen entspricht. Es folgt dann aus (D.19)

$$\tilde{\underline{q}}^{(k),g} + \tilde{\underline{A}} \Delta \underline{f}^g = \tilde{\underline{q}}^0, \quad (\text{D.20})$$

wobei die Tilde die Streichung der letzten Zeile anzeigt. Dieses lineare Gleichungssystem ist nicht eindeutig nach $\Delta \underline{f}^g$ auflösbar, da die (reduzierte) Konnektivitätsmatrix $\tilde{\underline{A}}$ wegen $N^S \geq N^Q$ weniger Zeilen als Spalten aufweist. Um eine eindeutige Lösung zu generieren,

wird deshalb eine „Regularisierung“ vorgenommen und der stationäre Punkt von

$$F^g = \frac{1}{2} \Delta \underline{f}^g \top \Delta \underline{f}^g - \underline{\zeta}^{g\top} \left(\tilde{q}^{(k),g} + \tilde{A} \Delta \underline{f}^g - \tilde{q}^0 \right) \quad (\text{D.21})$$

für jeden Integrationspunkt bestimmt. Hierbei beinhalten die Spaltenmatrizen $\underline{\zeta}^g$ für jeden Integrationspunkt die Lagrange'schen Multiplikatoren zur Implementierung der Bedingung (D.20). Das Problem der Suche des stationären Wertes von F^g entspricht der Minimierung einer strikt konvexen Funktion unter einer linearen Nebenbedingung und ist deshalb eindeutig lösbar. Dabei resultiert aus den Stationaritätsbedingungen der Ausdruck

$$\Delta \underline{f}^g = \tilde{A}^\top \left(\tilde{A} \tilde{A}^\top \right)^{-1} \left(\tilde{q}^0 - \tilde{q}^{(k),g} \right) \quad (\text{D.22})$$

für die Iterationsstartwerte $\Delta \underline{f}^g$.

Die Iterationsstartwerte für \underline{P}^r werden grundsätzlich basierend auf den Iterationsstartwerten $\Delta \underline{f}^g$ unter Verwendung von (D.17a) und (D.17b) so berechnet, dass die Nebenbedingung (D.18) erfüllt ist. Für die Startwerte der Lagrange'schen Multiplikatoren wird $\underline{\tau} = \underline{0}$ gesetzt.

D.2.2. Berechnung des Minimums von $\Delta \Pi^D$ (Funktion FINDEMIN)

Algorithmus 2

```

1: procedure FINDEMIN( $\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}, \mu, \chi$ )
2:   repeat
3:      $[\underline{h}^g, \underline{h}^P, \underline{h}^\tau] \leftarrow \text{GRAD}(\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}, \mu, \chi)$ 
4:      $[\underline{H}^g, \underline{H}^{P,g}, \underline{H}^{\tau,g}, \underline{H}^{PP}, \underline{V}] \leftarrow \text{HESSE}(\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}, \mu, \chi)$ 
5:      $[\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau] \leftarrow \text{FORTSCHRITTSSRICHTUNG}(\underline{h}^g, \underline{h}^P, \underline{h}^\tau, \underline{H}^g, \underline{H}^{P,g}, \underline{H}^{\tau,g}, \underline{H}^{PP}, \underline{V})$ 
6:      $\alpha \leftarrow \text{LINESEARCH}(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau, \underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}, \mu, \chi)$ 
7:      $\Delta \underline{f}^g \leftarrow \Delta \underline{f}^g + \alpha \underline{d}^g$ 
8:      $\underline{P}^r \leftarrow \underline{P}^r + \alpha \underline{d}^P$ 
9:      $\underline{\tau} \leftarrow \underline{\tau} + \alpha \underline{d}^\tau$ 
10:  until BERECHNERESIDUUM( $\underline{D}^{(k+1)}, \underline{q}^{(k),g}, \Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}, \mu, \chi$ ) <  $\epsilon$ 
11:  return  $[\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau}]$ 
12: end procedure

```

Das Kernstück des Algorithmus 1 ist die Berechnung des Minimums von $\Delta \Pi^D$ mit FINDEMIN. Diese wird mit dem in Algorithmus 2 in Pseudo-Code dargestellten Newton-Raphson-Verfahren realisiert. Bevor die Beschreibung einiger Details erfolgt, wird ein Schleifenablauf grob erklärt (Zeilen 3–9):

Zeile 3 Hier wird mit der Funktion GRAD der Gradient von $\Delta \Pi^D$ bzgl. $\Delta \underline{f}^g$, \underline{P}^r und $\underline{\tau}$ am aktuellen Punkt berechnet. Die Ergebnisse werden in \underline{h}^g , \underline{h}^P und \underline{h}^τ gespeichert. Bei den letztgenannten Größen stellt nur $g = 1 \dots N^G$ einen Zählindex dar (die gleiche Aussage trifft auf die im Folgenden eingeführten Größen zu).

Zeile 4 An dieser Stelle erfolgt die Berechnung der Hesse-Matrix von $\Delta \Pi^D$ bzgl. $\Delta \underline{f}^g$, \underline{P}^r und $\underline{\tau}$. Die Anteile der Hesse-Matrix werden in die Größen \underline{H}^g , $\underline{H}^{P,g}$, $\underline{H}^{\tau,g}$, \underline{H}^{PP} und

\underline{V} gespeichert. Die Zusammensetzung der Hesse-Matrix \underline{H} aus diesen Größen wird weiter unten angegeben. Eine aus Algorithmus 2 nicht ersichtliche Feinheit ist, dass die Berechnung der Hesse-Matrix im ersten Schleifendurchlauf der in Zeile 2 beginnenden Schleife noch mit dem Wert für μ aus dem vorherigen Aufruf von FINDEMIN erfolgen sollte. Hierdurch kann die Anzahl notwendiger Iterationen reduziert werden [31].

Zeile 5 Basierend auf dem Gradienten und der Hesse-Matrix wird eine „Fortschrittsrichtung“ $(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau)$ zur Ermittlung einer verbesserten Approximation $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ für den Minimierer von $\Delta \Pi^D$ mit

$$\begin{pmatrix} \underline{d}^1 \\ \vdots \\ \underline{d}^{N^G} \\ \underline{d}^P \\ \underline{d}^\tau \end{pmatrix} = -\underline{H}^{-1} \begin{pmatrix} \underline{h}^1 \\ \vdots \\ \underline{h}^{N^G} \\ \underline{h}^P \\ \underline{h}^\tau \end{pmatrix} \quad (\text{D.23})$$

berechnet.

Zeile 6: Mit der sog. LINESEARCH-Funktion wird der in einem noch zu definierenden Sinne optimale Betrag $\alpha > 0$ der Bewegung in der Richtung $(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau)$ ermittelt.

Zeilen 7–9 Hier erfolgt die Berechnung der neuen Approximation für den Minimierer $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ basierend auf der Fortschrittsrichtung $(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau)$ und α .

Nach jedem Schleifendurchlauf wird in Zeile 10 geprüft, ob die mittels der Funktion BERECHNERESIDUUM berechnete Maximumnorm des Gradienten von $\Delta \Pi^D$ am neuen Punkt $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ eine festgelegte Toleranz ϵ unterschreitet. Ist dies der Fall, wird $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ als hinreichend gute Approximation für den Minimierer von $\Delta \Pi^D$ für die gegenwärtigen Belegungen von μ und χ betrachtet und in Zeile 11 zurückgegeben. Ist die notwendige Genauigkeit noch nicht erreicht, wird weiter iteriert.

Berechnung des Gradienten (Funktion GRAD)

Die in Zeile 3 des Algorithmus 2 aufgerufene Funktion GRAD gibt den Gradienten von $\Delta \Pi^D$ am gegenwärtigen Punkt $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ zurück. Dieser besteht aus den Matrizen

$$\underline{h}^g = \frac{\partial \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{\partial \Delta \underline{f}^g} + \frac{\partial \dot{\Delta}_\chi}{\partial \Delta \underline{f}^g} \quad (\text{D.24a})$$

$$\underline{h}^P = \frac{\partial \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{\partial \underline{P}^r} \quad (\text{D.24b})$$

$$\underline{h}^\tau = \frac{\partial \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{\partial \underline{\tau}}. \quad (\text{D.24c})$$

Berechnung der Hesse-Matrix (Funktion HESSE)

Die in Zeile 4 des Algorithmus 2 aufgerufene Funktion HESSE gibt die Anteile \underline{H}^g , $\underline{H}^{P:g}$, $\underline{H}^{\tau:g}$, \underline{H}^{PP} und \underline{V} der Hesse-Matrix \underline{H} von $\Delta \Pi^D$ am gegenwärtigen Punkt $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$

zurück. Diese wird zunächst als

$$\underline{H} = \underline{H}^\Psi + \underline{H}^\Delta \quad (\text{D.25})$$

geschrieben, wobei \underline{H}^Ψ die Hesse-Matrix von $\tilde{\Psi}^{(k+1)}$ bzgl. $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ und \underline{H}^Δ die Hesse-Matrix von $\dot{\Delta}_\chi$ bzgl. $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ ist.

\underline{H}^Ψ kann durch

$$\underline{H}^\Psi = \begin{pmatrix} \underline{H}^{\Psi,1} & \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{H}^{\text{P},1^\top} & \underline{H}^{\tau,1^\top} \\ \underline{0} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \underline{0} & \vdots & \vdots \\ \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{H}^{\Psi,N^G} & \underline{H}^{\text{P},N^G\top} & \underline{H}^{\tau,N^G\top} \\ \underline{H}^{\text{P},1} & \dots & \dots & \underline{H}^{\text{P},N^G} & \underline{H}^{\text{PP}} & \underline{I} \\ \underline{H}^{\tau,1} & \dots & \dots & \underline{H}^{\tau,N^G} & \underline{I} & \underline{0} \end{pmatrix} \quad (\text{D.26})$$

ausgedrückt werden. Dabei wurden die Größen

$$\underline{H}^{\Psi,g} = \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{(\partial \Delta \underline{f}^g)^2} \quad \underline{H}^{\text{P},g} = \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{\partial \underline{P}^r \partial \Delta \underline{f}^g} \quad \underline{H}^{\tau,g} = \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{\partial \underline{\tau} \partial \Delta \underline{f}^g} \quad \underline{H}^{\text{PP}} = \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}^{(k+1)}}{(\partial \underline{P}^r)^2} \quad (\text{D.27})$$

eingeführt. Ferner wurden folgende Aspekte ausgenutzt: 1) Der erste Summand von \underline{h}^g in (D.24a) hängt für die getroffene Wahl für die freie Helmholtzenergiedichte aufgrund der formalen Betrachtung von \underline{P}^r als unabhängige Größe nicht von den Umklappinkrementen an anderen Integrationspunkten als g selbst ab. 2) Differentiation von $\tilde{\Psi}^{(k+1)}$ nach \underline{P}^r und $\underline{\tau}$ ergibt die 9×9 -Einheitsmatrix \underline{I} . 3) Zweifache Differentiation von $\tilde{\Psi}^{(k+1)}$ nach $\underline{\tau}$ ergibt eine Nullmatrix.

Zum Gewinnen eines geeigneten Ausdrucks für \underline{H}^Δ werden zunächst die Spaltenmatrix

$$\underline{V} = \sqrt{\frac{n-1}{\dot{\Delta}_\chi}} \begin{pmatrix} \frac{\partial \dot{\Delta}_\chi}{\partial \Delta \underline{f}^1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \dot{\Delta}_\chi}{\partial \Delta \underline{f}^{N^G}} \\ \underline{0} \\ \underline{0} \end{pmatrix} \quad (\text{D.28})$$

sowie die N^G Diagonalmatrizen

$$\underline{H}^{\Delta,g} = \frac{w^g}{n} \dot{\Delta}_\chi^{1-n} \begin{pmatrix} (\eta^1)^n g_\chi''(\Delta \underline{f}^{1,g}) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & (\eta^{N^S})^n g_\chi''(\Delta \underline{f}^{N^S,g}) \end{pmatrix} \quad (\text{D.29})$$

eingeführt, vgl. die Ausdrücke für die zweiten partiellen Ableitungen von $\dot{\Delta}_\chi$ nach den Umklappinkrementen $\Delta \underline{f}^g$ in Gleichung (D.4b). Die beiden Nullmatrizen in (D.28) haben

die Dimension 9×1 und wurden nur angehängt, um eine für die weiteren Rechnungen geeignete Dimension von \underline{V} herzustellen. Unter Verwendung von (D.28) und (D.29) sowie der Eigenschaft von $\underline{\Delta}_\chi$, nicht von \underline{P}^r und $\underline{\tau}$ abzuhängen, kann nun \underline{H}^Δ als

$$\underline{H}^\Delta = \begin{pmatrix} \underline{H}^{\Delta,1} & \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \underline{0} & \vdots & \vdots \\ \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{H}^{\Delta,NG} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \dots & \dots & \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \dots & \dots & \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \end{pmatrix} - \underline{V} \underline{V}^\top \quad (\text{D.30})$$

geschrieben werden. Mit (D.25), (D.26) und (D.30) besitzt die gesamte Hesse-Matrix \underline{H} die Form

$$\underline{H} = \underbrace{\begin{pmatrix} \underline{H}^1 & \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{H}^{P,1^\top} & \underline{H}^{\tau,1^\top} \\ \underline{0} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \underline{0} & \vdots & \vdots \\ \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{H}^{NG} & \underline{H}^{P,NG^\top} & \underline{H}^{\tau,NG^\top} \\ \underline{H}^{P,1} & \dots & \dots & \underline{H}^{P,NG} & \underline{H}^{PP} & \underline{I} \\ \underline{H}^{\tau,1} & \dots & \dots & \underline{H}^{\tau,NG} & \underline{I} & \underline{0} \end{pmatrix}}_{\underline{H}^0} - \underline{V} \underline{V}^\top, \quad (\text{D.31})$$

wobei einerseits $\underline{H}^g = \underline{H}^{\Psi,g} + \underline{H}^{\Delta,g}$ gesetzt und andererseits die dünnbesetzte Matrix \underline{H}^0 definiert wurde.

Bestimmung einer Fortschrittsrichtung (Funktion FORTSCHRITTSRICHTUNG)

Die in Algorithmus 2 mit der Funktion FORTSCHRITTSRICHTUNG bestimmte Fortschrittsrichtung $(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau)$ ist entsprechend (D.23) die Lösung des linearen Gleichungssystems

$$(\underline{H}^0 - \underline{V} \underline{V}^\top) \underline{d} = -\underline{h}, \quad (\text{D.32})$$

wobei die Spaltenmatrizen \underline{d} und \underline{h} durch Untereinanderanordnung der Anteile $(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^\tau)$ bzw. $(\underline{h}^g, \underline{h}^P, \underline{h}^\tau)$ gewonnen werden. Um eine aufwändige Gleichungssystemlösung mit der vollbesetzten Matrix $\underline{H}^0 - \underline{V} \underline{V}^\top$ oder gar eine Invertierung dieser Matrix zu vermeiden, wird (D.32) in drei Schritten unter Verwendung der Sherman-Morrison-Woodbury-Formel ([43], S. 50) gelöst:

1. Löse

$$\underline{H}^0 \underline{x}^h = -\underline{h} \quad (\text{D.33})$$

nach \underline{x}^h .

2. Löse

$$\underline{H}^0 \underline{x}^V = \underline{V} \quad (\text{D.34})$$

nach \underline{x}^V .

3. Berechne

$$\underline{d} = \underline{x}^h - \underline{x}^V \frac{\underline{x}^{V\top} \underline{h}}{1 - \underline{V}^\top \underline{x}^V}. \quad (\text{D.35})$$

Die beiden Gleichungssystemlösungen in den Schritten 1 und 2 lassen sich effizient durch eine Zerlegung von \underline{H}^0 in eine untere Dreiecksmatrix \underline{L} und eine obere Dreiecksmatrix \underline{U} gemäß

$$\underline{H}^0 = \underline{L} \underline{U} \quad (\text{D.36})$$

realisieren. Da für den in dieser Arbeit verwendeten Ansatz für die freie Helmholtzenergiedichte gezeigt werden kann, dass die aus einer Streichung der letzten neun Zeilen sowie Spalten von \underline{H}^0 entstehende Teilmatrix positiv definit ist, bietet sich das in [43], S. 170 („A Note on Equilibrium Systems“) dargestellte Vorgehen zur Berechnung von \underline{L} und \underline{U} an. Dieses liefert

$$\underline{L} = \begin{pmatrix} \underline{L}^1 & \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \underline{0} & \vdots & \vdots \\ \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{L}^{NG} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{K}^{P,1} & \dots & \dots & \underline{K}^{P,NG} & \underline{L}^{PP} & \underline{0} \\ \underline{K}^{\tau,1} & \dots & \dots & \underline{K}^{\tau,NG} & \underline{K}^{\tau P} & \underline{L}^{\tau\tau} \end{pmatrix} \quad (\text{D.37a})$$

$$\underline{U} = \begin{pmatrix} \underline{L}^{1\top} & \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{K}^{P,1\top} & \underline{K}^{\tau,1\top} \\ \underline{0} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \underline{0} & \vdots & \vdots \\ \underline{0} & \dots & \underline{0} & \underline{L}^{NG\top} & \underline{K}^{P,NG\top} & \underline{K}^{\tau,NG\top} \\ \underline{0} & \dots & \dots & \underline{0} & \underline{L}^{PP\top} & \underline{K}^{\tau P\top} \\ \underline{0} & \dots & \dots & \underline{0} & \underline{0} & -\underline{L}^{\tau\tau\top} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.37b})$$

Hierbei folgen die unteren Dreiecksmatrizen \underline{L}^g mittels Cholesky-Faktorisierungen aus

$$\underline{L}^g \underline{L}^{g\top} = \underline{H}^g. \quad (\text{D.38})$$

Die Größen $\underline{K}^{P,g}$ sowie $\underline{K}^{\tau,g}$ sind die Lösungen von

$$\underline{L}^g \underline{K}^{P,g\top} = \underline{H}^{P,g\top} \quad (\text{D.39})$$

bzw.

$$\underline{L}^g \underline{K}^{\tau,g\top} = \underline{H}^{\tau,g\top}, \quad (\text{D.40})$$

welche sich aufgrund der unteren Dreiecksform von \underline{L}^g durch einfaches Vorwärtseinsetzen erzeugen lassen. Die untere Dreiecksmatrix \underline{L}^{PP} resultiert aus einer Cholesky-Faktorisierung von

$$\underline{L}^{PP} \underline{L}^{PP\top} = \underline{H}^{PP} - \sum_{g=1}^{N^G} \underline{K}^{P,g} \underline{K}^{P,g\top}. \quad (\text{D.41})$$

Die Größe $\underline{K}^{\tau P}$ ist die Lösung von

$$\underline{L}^{PP} \underline{K}^{\tau P \top} = \underline{I} - \sum_{g=1}^{N^G} \underline{K}^{P,g} \underline{K}^{\tau,g \top}. \quad (\text{D.42})$$

Diese kann erneut durch Vorwärtseinsetzen generiert werden. Die untere Dreiecksmatrix $\underline{L}^{\tau\tau}$ berechnet sich schließlich aus der Cholesky-Faktorisierung von

$$\underline{L}^{\tau\tau} \underline{L}^{\tau\tau \top} = \underline{K}^{\tau P} \underline{K}^{\tau P \top} + \sum_{g=1}^{N^G} \underline{K}^{\tau,g} \underline{K}^{\tau,g \top}. \quad (\text{D.43})$$

Die Richtigkeit der Zerlegung lässt sich leicht durch Einsetzen von (D.37a) und (D.37b) in (D.36) und Vergleich mit \underline{H}^0 aus (D.31) verifizieren. Dabei sind die Beziehungen (D.38)-(D.43) zu berücksichtigen. Basierend auf \underline{L} und \underline{U} ermittelt sich die Lösung von (D.33) aus den beiden Lösungsschritten

$$\begin{aligned} \underline{L} \underline{y} &= -\underline{h} \\ \underline{U} \underline{x}^h &= \underline{y}, \end{aligned} \quad (\text{D.44})$$

wobei man \underline{y} durch Vorwärtseinsetzen und \underline{x}^h durch Rückwärtseinsetzen erhält ([43], S. 94). Analog wird zur Bestimmung von \underline{x}^V in (D.34) vorgegangen.

Line-Search-Algorithmus (Funktion LINESEARCH)

Es soll nun ein „optimaler“ Wert α gefunden werden, mit dem die neue Approximation $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ für den Minimierer von $\Delta \Pi^D$ aus

$$\begin{aligned} \Delta \underline{f}^g &\leftarrow \Delta \underline{f}^g + \alpha \underline{d}^g \\ \underline{P}^r &\leftarrow \underline{P}^r + \alpha \underline{d}^P \\ \underline{\tau} &\leftarrow \underline{\tau} + \alpha \underline{d}^\tau \end{aligned} \quad (\text{D.45})$$

folgt. Hierzu wird die Linearität der Nebenbedingung (D.18) bzgl. $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r)$ ausgenutzt (um diese Linearität zu sehen, ist in (D.18) $\underline{P}^{r,G,g}$ unter Verwendung von (D.17a) und (D.17b) durch $\Delta \underline{f}^g$ auszudrücken). Aufgrund dieser lässt sich zeigen, dass die neue Approximation $(\Delta \underline{f}^g, \underline{P}^r, \underline{\tau})$ unabhängig von der Wahl von α die Nebenbedingung (D.18) erfüllt, falls die alte Approximation die Nebenbedingung erfüllt. Da entsprechend den Ausführungen in Abschnitt D.2.1 die Iterationsstartwerte schon die Nebenbedingung erfüllen, trifft dies auch für alle Iterationsschritte zu. D.h., es werden stets nur Punkte von $\Delta \Pi^D$ erreicht, für welche (D.18) erfüllt ist. Mit der Konvexitätseigenschaft der in (3.4) eingeführten Funktion $\Delta \Pi$ bzgl. $\Delta \underline{f}^g$, welche auch nach Ersetzung von $\hat{\Delta}$ durch $\hat{\Delta}_x$ bestehen bleibt, folgt damit, dass die Funktion

$$f(\alpha) = \Delta \Pi^D (\Delta \underline{f}^g + \alpha \underline{d}^g, \underline{P}^r + \alpha \underline{d}^P, \underline{\tau} + \alpha \underline{d}^\tau) = \Delta \Pi (\Delta \underline{f}^g + \alpha \underline{d}^g) \quad (\text{D.46})$$

konvex ist. Da weiterhin die Aufgabe darin besteht, $\Delta\Pi$ zu minimieren, wird α als „optimal“ betrachtet, wenn

$$\frac{df}{d\alpha} = 0 \quad (\text{D.47})$$

gilt. Dieser Punkt realisiert das Minimum von f bzw. den minimal erreichbaren Wert von $\Delta\Pi^D$ bei Bewegung in der Richtung $(\underline{d}^g, \underline{d}^P, \underline{d}^r)$. Praktisch hat es sich bewährt, den optimalen Wert für α aus (D.47) mit dem Bisektionsverfahren zu ermitteln. Für das Suchintervall zu Beginn des Bisektionsverfahrens wird $(0, \alpha^{\max})$ verwendet. Dabei ist die Größe $\alpha^{\max} > 0$ der maximale Wert für α , welcher nicht zu einer Verletzung der Zwangsbedingung (2.3a) führt. Es sei angemerkt, dass die Lösung von Gleichung (D.47) typischerweise nicht mit hoher Genauigkeit erfolgen muss. Es ist nur zu gewährleisten, dass der neue Wert von $\Delta\Pi^D$ geringer als der alte Wert ist. Damit wird eine kontinuierliche Annäherung an das Minimum von $\Delta\Pi^D$ sichergestellt und es ist mit einer Konvergenz des Verfahrens in einer endlichen Anzahl von Schritten zu rechnen.

D.2.3. Berechnung eines neuen Wertes von χ

In Zeile 8 des Algorithmus 1 wird nach dem Finden des Minimierers von $\Delta\Pi^D$ ein neuer Wert für χ unter Verwendung der Funktion `BERECHNEMITTLERESUMKLAPPINKREMENT` festgelegt. Letztere gibt das „mittlere“ Umklappinkrement

$$\Delta\tilde{f} = \frac{1}{N^S} \sum_{g=1}^{N^G} w^g \sum_{\xi=1}^{N^S} |\Delta f^{\xi,g}| \quad (\text{D.48})$$

aus. Basierend auf $\Delta\tilde{f}$ wird der neue Wert von χ durch $\chi = \Delta\tilde{f}/(r_\chi i)$ festgelegt, wobei i sich mit jedem Schleifendurchlauf in Algorithmus 1 erhöht. Für hinreichend großes $r_\chi i$ sind nur noch diejenigen Umklappprozesse von der weiter oben beschriebenen Glättung der Dissipationsfunktion betroffen, welche mit vergleichsweise kleinen Umklappinkrementen und entsprechend einem geringen Einfluss auf den Wert der Dissipationsfunktion verbunden sind.

D.3. Reversible Umklappprozesse

Bei Vorhandensein reversibler Umklappprozesse ist es in einem ersten Schritt für die Berechnung des Wertes der Umklappfunktion $\Phi^{(T)}$ notwendig, das Gleichungssystem (3.24) zu lösen. Die Lösung dieses Gleichungssystems kann wie bisher durch das Finden des Minimierers von $\Delta\Pi^D$ erfolgen. Dabei sind aber die irreversiblen Umklappinkremente $\Delta\tilde{f}^{\text{irr},g}$ null zu setzen und der Minimierer muss nur bzgl. der reversiblen Umklappinkremente $\Delta\tilde{f}^{\text{rev},g}$ gesucht werden. Da reversible Umklappinkremente wegen $\eta^{\xi,\text{rev}} = 0$ keinen Beitrag zur (modifizierten) Dissipationsfunktion liefern, muss diese nicht berücksichtigt werden. Dies führt zu erheblichen Vereinfachungen im Algorithmus.

Wird $\Phi^{(T)} > 0$ festgestellt, sind in einem zweiten Schritt auch die irreversiblen Umklappinkremente in die Suche des Minimums von $\Delta\Pi^D$ einzubeziehen. Hier ist das vorstehend beschriebene Vorgehen in unveränderter Weise anzuwenden, wobei reversible Umklappinkremente auch in diesem Fall keinen Beitrag zur (modifizierten) Dissipationsfunktion leisten.

D.4. Vorgabe mechanischer Spannungen und elektrischer Felder

Das beschriebene Vorgehen zur Lösung des Problems (3.4) kann völlig analog auf das bei vorgegebenen Spannungen und elektrischen Feldern $\underline{E}^{(k+1)}$ zu lösende Problem (3.29) übertragen werden. Es ist dann das Minimum von

$$\begin{aligned} \Delta \Pi^E = & -\frac{1}{2} \underline{E}^{(k+1)\top} \underline{\kappa} \underline{E}^{(k+1)} - \underline{E}^{(k+1)\top} \underline{P}^r + \sum_{g=1}^{N^G} w^g \left[\frac{\gamma^2}{2} (\underline{P}^r - \underline{P}^{r,G,g})^\top \underline{\kappa}^{-1} (\underline{P}^r - \underline{P}^{r,G,g}) \right. \\ & \left. + \psi^q(\underline{q}^{(k+1),g}) + \psi^{lu}(\underline{q}^{(k+1),g}) \right] + \underline{\tau}^\top \left(\underline{P}^r - \sum_{g=1}^{N^G} w^g \underline{P}^{r,G,g} \right) + \mathring{\Delta}_\chi(\Delta \underline{f}^g) \end{aligned} \quad (\text{D.49})$$

zu finden. Um diesen Ausdruck zu gewinnen, wurde der in Anhang F abgeleitete Zusammenhang für die freie Gibbsenergiedichte verwendet.

E. Bedingung für nichtverschwindende Minimierer von (3.4)

Zur Ableitung einer Bedingung unter welcher Minimierer von (3.4) mit $\Delta f^\xi = 0$ verbunden sind, ist eine Untersuchung der infinitesimalen Umgebung von $\Delta f^\xi = 0$ bei vorgegebener Last $(\boldsymbol{\varepsilon}^{(k+1)}, \boldsymbol{D}^{(k+1)})$ notwendig. Vor Durchführung dieser Analyse werden zunächst einige hilfreiche mathematische Zusammenhänge und Definitionen angegeben.

Das Subdifferential $\partial_{f^\xi} \mathring{\Delta}^0$ ist die Menge aller derjenigen Subgradienten $p^\xi(\Omega, \Theta, \Phi)$ von $\mathring{\Delta}(f^\xi)$ an der Stelle $f^\xi = 0$, welche der Bedingung

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} p^\xi \delta f^\xi dV \leq \mathring{\Delta}(\delta f^\xi) \quad \forall \delta f^\xi \quad (\text{E.1})$$

genügen (siehe z. B. [119], S. 214 f.). Zur Bestimmung der Elemente des Subdifferentials wird die Konvexitätseigenschaft (2.54) des Dissipationsfunktional ausgenutzt. Dabei wird angenommen, dass $f^{\xi,1}$ nicht verschwindet. Ansonsten können $f^{\xi,1}$ und $f^{\xi,2}$ beliebig gewählt werden. Aus einer Taylorreihen-Entwicklung von (2.54) um $\beta = 0$ folgt unter Verwendung des konkreten funktionalen Zusammenhangs (2.52)

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{\eta^\xi f^{\xi,1}}{\mathring{\Delta}(f^{\xi,1})} \right|^{n-1} \text{sign}(f^{\xi,1}) \eta^\xi (f^{\xi,2} - f^{\xi,1}) dV \leq \mathring{\Delta}(f^{\xi,2}) - \mathring{\Delta}(f^{\xi,1}). \quad (\text{E.2})$$

Dies kann wiederum nach beidseitiger Addition von $\mathring{\Delta}(f^{\xi,1})$ sowie Umformung als

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{\eta^\xi f^{\xi,1}}{\mathring{\Delta}(f^{\xi,1})} \right|^{n-1} \text{sign}(f^{\xi,1}) \eta^\xi f^{\xi,2} dV \leq \mathring{\Delta}(f^{\xi,2}). \quad (\text{E.3})$$

geschrieben werden. Unter Berücksichtigung von $\mathring{\Delta} \geq 0$ zeigt ein Vergleich mit (E.1), dass

$$p^\xi = \gamma \left| \frac{\eta^\xi f^\xi}{\mathring{\Delta}(f^\xi)} \right|^{n-1} \text{sign}(f^\xi) \eta^\xi, \quad \gamma \in [0, 1] \quad (\text{E.4})$$

Elemente des Subdifferentials $\partial_{f^\xi} \mathring{\Delta}^0$ sind, wobei der nichtnegative „Skalierungsfaktor“ γ eingeführt wurde. Durch Einsetzen von (E.4) in (E.1) und mit der Wahl $\delta f^\xi = f^\xi$ kann auch gezeigt werden, dass Elemente mit $\gamma > 1$ keine Subgradienten und entsprechend keine Elemente des Subdifferentials $\partial_{f^\xi} \mathring{\Delta}^0$ sind. Da die Gleichung in (E.4) unter der Voraussetzung $\gamma \geq 0$ invertierbar ist (in dem Sinne dass beliebigen p^ξ mindestens ein Paar

(f^ξ, γ) zugeordnet werden kann), sind durch (E.4) alle Elemente des Subdifferentials $\partial_{f^\xi} \mathring{\Delta}^0$ gegeben.

Ausgehend vom Ursprung $\Delta f^\xi = 0$ erfolgt nun eine Untersuchung des Verhaltens des zu minimierenden Funktional in (3.4) bei der infinitesimalen Bewegung in beliebigen Richtungen $\delta \Delta f^\xi$. Hierzu wird die rechtsseitige Richtungsableitung des Funktional $\Delta \Pi$ in (3.4) an der Stelle $\Delta f^\xi = 0$

$$\begin{aligned} \delta \Delta \Pi(0, \delta \Delta f^\xi) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{\Delta \Pi(\epsilon \delta \Delta f^\xi) - \Delta \Pi(0)}{\epsilon} \right] \\ &= - \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi(T)} \delta \Delta f^\xi dV + \mathring{\Delta}(\delta \Delta f^\xi) \end{aligned} \quad (E.5)$$

eingeführt. Zur Gewinnung des Ausdrucks zur Rechten des zweiten Gleichheitszeichens in (E.5) wurde die Triebkraftdefinition gemäß (2.12) sowie die positive Homogenität vom Grad 1 von $\mathring{\Delta}$ benutzt. Der Superskript (T) verweist darauf, dass F^ξ mit der Last $(\epsilon^{(k+1)}, \Delta \mathbf{D}^{(k+1)})$ und mit dem inneren Materialzustand $q^{\alpha(k)}$ ausgewertet wird. Wenn

$$\delta \Delta \Pi(0, \delta \Delta f^\xi) \geq 0 \quad \forall \delta \Delta f^\xi \quad (E.6)$$

bzw.

$$\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} F^{\xi(T)} \delta \Delta f^\xi dV \leq \mathring{\Delta}(\delta \Delta f^\xi) \quad \forall \delta \Delta f^\xi \quad (E.7)$$

gilt, dann existiert keine Abstiegsrichtung für $\Delta \Pi$ ausgehend von $\Delta f^\xi = 0$ und der Minimierer von (3.4) liegt bei $\Delta f^\xi = 0$. Das Gleichheitszeichen wurde in (E.6) und (E.7) aufgrund der Konvexitätseigenschaften von $\Delta \Pi$ mit eingeschlossen. Ein Vergleich von (E.7) mit (E.1) zeigt, dass die Bedingung (E.7) genau dann erfüllt ist, wenn $F^{\xi(T)}$ ein Element des Subdifferentials $\partial_{f^\xi} \mathring{\Delta}^0$ ist. Um dies zu überprüfen wird unter Verwendung von (E.4)

$$F^{\xi(T)} = \gamma \left| \frac{\eta^\xi f^\xi}{\mathring{\Delta}(f^\xi)} \right|^{n-1} \text{sign}(f^\xi) \eta^\xi \quad (E.8)$$

gesetzt, wobei die Bedingung

$$\gamma - 1 \leq 0 \quad (E.9)$$

äquivalent zu (E.7) ist (es wird auch weiter $\gamma \geq 0$ angenommen). Aus (E.8) kann

$$\left| \frac{F^{\xi(T)}}{\gamma \eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} = \left| \frac{\eta^\xi f^\xi}{\mathring{\Delta}(f^\xi)} \right|^n \quad (E.10)$$

abgeleitet werden. Summieren über ξ , Integrieren über V und weiteres Umformen führt unter Berücksichtigung von (2.52) schließlich zu

$$\gamma = \left(\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^{\xi(T)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV \right)^{\frac{n-1}{n}}. \quad (E.11)$$

Damit resultiert aus (E.9) die Bedingung

$$\left(\int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^{\xi(T)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \leq 0. \quad (\text{E.12})$$

Äquivalent dazu ist die Bedingung

$$\Phi^{(T)} = \int_V \sum_{\xi=1}^{N^S} \left| \frac{F^{\xi(T)}}{\eta^\xi} \right|^{\frac{n}{n-1}} dV - 1 \leq 0. \quad (\text{E.13})$$

Es gilt $\Delta f^\xi = 0$ genau dann, wenn (E.13) erfüllt ist. Φ stimmt offensichtlich mit dem Umklappfunktional (2.48) überein.

F. Freie Gibbsenergiedichte

Die freie Gibbsenergiedichte H ergibt sich aus der freien Helmholtzenergiedichte durch eine Legendre-Transformation:

$$H(\sigma_{kl}, E_k, q^\alpha) = \Psi[\varepsilon_{ij}(\sigma_{kl}, E_k, q^\alpha), D_i(\sigma_{kl}, E_k, q^\alpha), q^\alpha] - \sigma_{kl}\varepsilon_{kl}(\sigma_{kl}, E_k, q^\alpha) - E_k D_k(\sigma_{kl}, E_k, q^\alpha). \quad (\text{F.1})$$

Da bei der in Abschnitt 2.2 vorgeschlagenen freien Helmholtzenergiedichte nur Ψ^{makro} von $(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{D})$ abhängt, kann die zugehörige freie Gibbsenergiedichte als

$$H = H^{\text{makro}} + \Psi^{\text{mikro}} + \Psi^{\text{q}} + \Psi^{\text{lu}} \quad (\text{F.2})$$

mit

$$H^{\text{makro}} = \Psi^{\text{makro}} - \sigma_{kl}\varepsilon_{kl} - E_k D_k \quad (\text{F.3})$$

ausgedrückt werden, vgl. Gleichung (2.27). Mit dem konkreten Zusammenhang (2.36a) für $\Psi^{\text{makro}} = \psi^{\text{makro}}$ wird aus (F.3)

$$H^{\text{makro}} = \frac{1}{2} C_{ijkl}^{\text{D}} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^{\text{r}}) (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{\text{r}}) - h_{kij} (D_k - P_k^{\text{r}}) (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^{\text{r}}) + \frac{1}{2} \beta_{ij}^{\varepsilon} (D_i - P_i^{\text{r}}) (D_j - P_j^{\text{r}}) - \sigma_{kl}\varepsilon_{kl} - E_k D_k \quad (\text{F.4})$$

Aus einer Invertierung von (2.44) und Einsetzen des Resultats in (F.4) folgt schließlich

$$H^{\text{makro}} = -\frac{1}{2} S_{ijkl}^{\text{E}} \sigma_{ij} \sigma_{kl} - d_{kij} E_k \sigma_{ij} - \frac{1}{2} \kappa_{ij}^{\sigma} E_i E_j - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^{\text{r}} - E_i P_i^{\text{r}}. \quad (\text{F.5})$$

G. Parametrisierung der Einheits-3-Sphäre

An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass die Parametrisierung (3.36) der Einheitssphäre $q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$ bei Verwendung der Parameterbereiche $0 \leq \Omega < 4\pi$, $-\pi/2 \leq \Theta \leq \pi/2$ und $0 \leq \Phi < 2\pi$ eine eindeutige Zuordnung zwischen jedem Punkt (q_0, q_1, q_2, q_3) der Sphäre und den Parametern (Ω, Θ, Φ) herstellt (mit Ausnahme der singulären Punkte $\Theta = -\pi/2$ und $\Theta = \pi/2$). Hierzu wird eine (umkehrbare) orthogonale Transformation gemäß

$$\begin{pmatrix} q'_0 \\ q'_1 \\ q'_2 \\ q'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} \quad (\text{G.1})$$

durchgeführt. Aufgrund der Orthogonalität der benutzten Transformationskoeffizientenmatrix wird die Einheits-3-Sphäre nun durch $q_0'^2 + q_1'^2 + q_2'^2 + q_3'^2 = 1$ beschrieben. Mit einiger Rechnung folgen aus (3.36) und (G.1) die Beziehungen

$$\begin{aligned} q'_0 &= \cos \xi_1 \sin \eta \\ q'_1 &= \sin \xi_1 \sin \eta \\ q'_2 &= \cos \xi_2 \cos \eta \\ q'_3 &= \sin \xi_2 \cos \eta, \end{aligned} \quad (\text{G.2})$$

wobei

$$\xi_1 = \left(\frac{\Omega - \Phi}{2} \right)_{[0, 2\pi)}, \quad \xi_2 = \left(\frac{\Omega + \Phi}{2} \right)_{[0, 2\pi)}, \quad \eta = \frac{\Theta}{2} + \frac{\pi}{4} \quad (\text{G.3})$$

gesetzt wurde. Die Symbolik $(\cdot)_{[0, 2\pi)}$ zeigt hierbei an, dass ξ_1 und ξ_2 durch Addition oder Subtraktion von 2π stets so gewählt werden, dass sie in den Bereich $[0, 2\pi)$ fallen. Dieses Vorgehen ist aufgrund der Periodizitätseigenschaften der Kosinus- und Sinus-Funktionen in (G.2) zulässig. Es ist offensichtlich, dass $0 \leq \eta \leq \pi/2$ gilt und der Zusammenhang zwischen η und Θ eindeutig ist. Für die Diskussion des von ξ_1 und ξ_2 überstrichenen Bereichs wird auf die Abbildungen G.1 (a) und (b) Bezug genommen. In diesen sind Linien mit konstanten Werten für ξ_1 bzw. ξ_2 dargestellt. Die gestrichelte Linie umrandet den Bereich $0 \leq \Omega < 4\pi$, $0 \leq \Phi < 2\pi$. In Abb. G.1 (a) finden Linien mit $\xi_1 = \text{konstant}$, welche die rechte Berandung $\Omega = 4\pi$ schneiden, auf der linken Seite ihre Fortsetzung. Genauso finden in Abb. G.1 (b) Linien mit $\xi_2 = \text{konstant}$, welche die linke Berandung $\Omega = 0$ schneiden, auf der rechten Seite ihre Fortsetzung. Mit Hilfe der Abbildungen und der Zusammenhänge (G.3) kann man sich die folgenden Sachverhalte klarmachen: 1) ξ_1 überstreicht den Winkelbereich $0 \leq \xi_1 < 2\pi$, 2) für festes ξ_1 überstreicht ξ_2 ebenfalls den Winkelbereich $0 \leq \xi_2 < 2\pi$, 3) es besteht im betrachteten Winkelbereich für Ω und Φ eine eindeutige Zuordnung zwischen (ξ_1, ξ_2) und (Ω, Φ) . Folglich ist $0 \leq \xi_1 < 2\pi$,

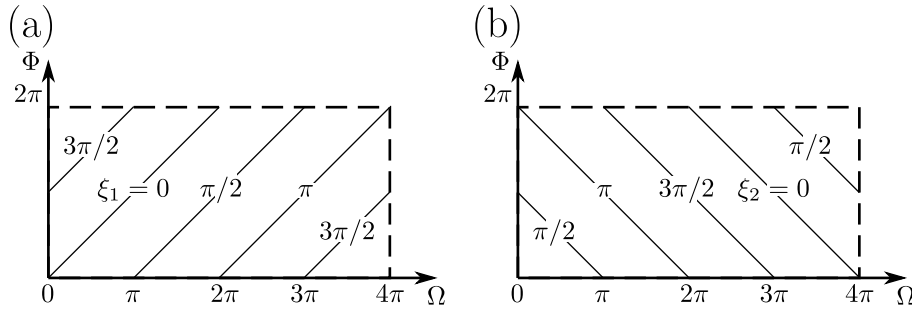


Abbildung G.1.: Zusammenhang zwischen (Ω, Φ) und (ξ_1, ξ_2) : (a) Linien mit $\xi_1 =$ konstant und (b) Linien mit $\xi_2 =$ konstant.

$0 \leq \xi_2 < 2\pi$, $0 \leq \eta \leq \pi/2$ äquivalent zu $0 \leq \Omega < 4\pi$, $-\pi/2 \leq \Theta \leq \pi/2$, $0 \leq \Phi < 2\pi$. Unter Annahme dieser Winkelbereiche ist nun leicht durch „Inspektion“ von (G.2) zu sehen, dass diese Parametrisierung auf eindeutige Weise umkehrbar ist. In der Folge liegt eine eindeutige Zuordnung zwischen auf der Sphäre liegenden Punkten (q'_0, q'_1, q'_2, q'_3) und (ξ_1, ξ_2, η) bzw. (Ω, Θ, Φ) vor. Eine Ausnahme stellen hierbei die Winkel $\eta = 0$ und $\eta = \pi/2$ bzw. $\Theta = -\pi/2$ und $\Theta = \pi/2$ dar. Für diese gilt die eindeutige Umkehrbarkeit nicht und genau genommen müssen die zugehörigen Punkte aus der Parametrisierung ausgeschlossen werden. Diese Feinheit ist allerdings für die Betrachtungen in dieser Arbeit nicht von Belang und wird deshalb ignoriert. Die Eigenschaften von (3.36) stimmen mit (G.2) überein, da sich beide Parametrisierungen lediglich durch die orthogonale Transformation (G.1) unterscheiden.

H. Integrationspunkte und -gewichte

H.1. $N^G = 8$ ohne Berücksichtigung von Symmetrien

| g | Ω^g | Θ^g | Φ^g | w^g |
|-----|------------|-------------|------------|------------|
| 1 | 0,74071133 | 0,13226705 | 0,18540232 | 0,12500000 |
| 2 | 0,74071133 | 0,13226705 | 0,18540242 | 0,12500000 |
| 3 | 2,77936169 | 0,41981114 | 2,48513227 | 0,12500000 |
| 4 | 2,77936179 | 0,41981118 | 2,48513227 | 0,12500000 |
| 5 | 4,43261392 | 0,39046707 | 4,81772122 | 0,12500000 |
| 6 | 4,43261393 | 0,39046706 | 4,81772122 | 0,12500000 |
| 7 | 6,01516239 | -1,16831048 | 2,66541134 | 0,12500000 |
| 8 | 6,01516256 | -1,16831051 | 2,66541153 | 0,12500000 |

H.2. $N^G = 8$ für kubische perowskitische Symmetrie

| g | Ω^g | Θ^g | Φ^g | w^g |
|-----|------------|-------------|------------|------------|
| 1 | 1,85648284 | -0,35743925 | 3,44569544 | 0,12500000 |
| 2 | 2,15559834 | -1,18126345 | 0,28598835 | 0,12500000 |
| 3 | 2,70082952 | 0,08613587 | 4,19803959 | 0,12500000 |
| 4 | 3,27990036 | -1,21118662 | 2,23315768 | 0,12500000 |
| 5 | 3,39266709 | -0,62024790 | 4,50760644 | 0,12500000 |
| 6 | 5,64576781 | -0,87173461 | 0,68723160 | 0,12500000 |
| 7 | 5,66016262 | 0,62396136 | 5,08962104 | 0,12500000 |
| 8 | 5,81838172 | 0,44375438 | 1,14673392 | 0,12500000 |

H.3. $N^G = 27$ ohne Berücksichtigung von Symmetrien

| g | Ω^g | Θ^g | Φ^g | w^g |
|-----|------------|-------------|------------|------------|
| 1 | 0,37035195 | -1,20163080 | 5,75168894 | 0,03703704 |
| 2 | 0,47632972 | -0,52768682 | 2,09521198 | 0,03703704 |
| 3 | 0,50126016 | 0,74650765 | 3,00966438 | 0,03703704 |
| 4 | 0,59020831 | 0,41980015 | 0,96180124 | 0,03703704 |
| 5 | 1,31986441 | 0,29315951 | 4,40030487 | 0,03703704 |
| 6 | 1,42151432 | -0,48626003 | 0,50775281 | 0,03703704 |
| 7 | 1,53206632 | 1,41373430 | 1,26239447 | 0,03703704 |
| 8 | 1,92460909 | -0,11828611 | 4,82720292 | 0,03703704 |
| 9 | 2,05129976 | -0,70940258 | 2,76146059 | 0,03703704 |
| 10 | 2,09656195 | 0,48406585 | 2,78587769 | 0,03703704 |

| | | | | |
|----|------------|-------------|------------|------------|
| 11 | 2,53840751 | 0,00590136 | 0,58817969 | 0,03703704 |
| 12 | 2,65659574 | -0,17248576 | 5,42071635 | 0,03703704 |
| 13 | 3,41587043 | 0,78223513 | 1,81528958 | 0,03703704 |
| 14 | 3,46122908 | -0,95632728 | 3,66874594 | 0,03703704 |
| 15 | 3,52124085 | 0,01328572 | 1,01854590 | 0,03703704 |
| 16 | 3,90831636 | 0,72919463 | 4,72692190 | 0,03703704 |
| 17 | 3,92688290 | 0,25121582 | 3,61268468 | 0,03703704 |
| 18 | 4,22085405 | -0,60044685 | 0,00240492 | 0,03703704 |
| 19 | 4,29348572 | 0,59408832 | 2,63000767 | 0,03703704 |
| 20 | 4,62560995 | -0,23947215 | 5,50649992 | 0,03703704 |
| 21 | 4,84852006 | -0,71431964 | 2,26999063 | 0,03703704 |
| 22 | 5,58828538 | -0,91465626 | 3,61505002 | 0,03703704 |
| 23 | 5,63504883 | 0,11093399 | 5,46721713 | 0,03703704 |
| 24 | 5,66673366 | -0,89655273 | 1,70858480 | 0,03703704 |
| 25 | 6,01696331 | 0,82876415 | 6,02336024 | 0,03703704 |
| 26 | 6,09134973 | 0,88006245 | 0,87653017 | 0,03703704 |
| 27 | 6,26215625 | 0,12964899 | 4,00948637 | 0,03703704 |

H.4. $N^G = 27$ für kubische perowskitische Symmetrie

| g | Ω^g | Θ^g | Φ^g | w^g |
|-----|------------|-------------|------------|------------|
| 1 | 0,37770929 | -1,12006346 | 5,15541102 | 0,03703704 |
| 2 | 0,51002273 | 0,63633417 | 1,68706369 | 0,03703704 |
| 3 | 0,86806055 | 0,32815332 | 1,22967973 | 0,03703704 |
| 4 | 0,94978330 | -0,63224795 | 5,75412842 | 0,03703704 |
| 5 | 1,02476226 | -0,53674640 | 2,17153338 | 0,03703704 |
| 6 | 1,57665038 | 0,25759908 | 4,85727155 | 0,03703704 |
| 7 | 1,62006324 | -0,25792294 | 1,80216810 | 0,03703704 |
| 8 | 1,62876663 | -0,25903467 | 5,58295134 | 0,03703704 |
| 9 | 1,80270682 | -0,75027650 | 0,21796054 | 0,03703704 |
| 10 | 2,18792627 | -0,89405193 | 2,55029926 | 0,03703704 |
| 11 | 2,38622313 | 0,26759627 | 1,36601737 | 0,03703704 |
| 12 | 2,43814346 | -0,92968765 | 5,06393376 | 0,03703704 |
| 13 | 2,57551318 | 0,92351512 | 4,82532060 | 0,03703704 |
| 14 | 2,71444718 | 0,41771092 | 4,84086577 | 0,03703704 |
| 15 | 3,37672545 | -0,26988270 | 1,04398873 | 0,03703704 |
| 16 | 3,69657718 | -0,25041568 | 5,40136710 | 0,03703704 |
| 17 | 3,74737148 | 0,27505415 | 4,61530780 | 0,03703704 |
| 18 | 3,87756756 | -0,71596275 | 1,00035965 | 0,03703704 |
| 19 | 4,01772438 | -0,85957336 | 0,50508781 | 0,03703704 |
| 20 | 4,33312677 | -0,51784057 | 0,03860675 | 0,03703704 |
| 21 | 4,52114985 | -0,55745897 | 0,72534874 | 0,03703704 |
| 22 | 4,85848651 | -0,17548068 | 5,66151551 | 0,03703704 |
| 23 | 4,90252849 | -1,10609654 | 1,10119076 | 0,03703704 |
| 24 | 5,24057757 | -1,08057230 | 2,14711756 | 0,03703704 |
| 25 | 5,71791837 | 0,00566354 | 5,73964487 | 0,03703704 |

| | | | | |
|----|------------|-------------|------------|------------|
| 26 | 5,84672711 | 0,09948421 | 4,66913176 | 0,03703704 |
| 27 | 6,14858896 | -1,38849715 | 4,22036065 | 0,03703704 |

H.5. $N^G = 64$ für kubische perowskitische Symmetrie

| g | Ω^g | Θ^g | Φ^g | w^g |
|-----|------------|-------------|------------|------------|
| 1 | 0,09563643 | -0,09616755 | 4,68735904 | 0,01562500 |
| 2 | 0,21757100 | 0,76826815 | 1,37955502 | 0,01562500 |
| 3 | 0,27533599 | -0,56113076 | 5,47801945 | 0,01562500 |
| 4 | 0,29987993 | -0,29041713 | 4,26290180 | 0,01562500 |
| 5 | 0,47052860 | 0,50212161 | 1,88093530 | 0,01562500 |
| 6 | 0,47494540 | -0,07393541 | 1,43025436 | 0,01562500 |
| 7 | 0,51691012 | -0,97066580 | 1,91396726 | 0,01562500 |
| 8 | 0,62117637 | 0,87305018 | 5,03306696 | 0,01562500 |
| 9 | 0,62221913 | -0,64824772 | 1,79787886 | 0,01562500 |
| 10 | 0,86328092 | 0,76113846 | 0,84868427 | 0,01562500 |
| 11 | 1,08395253 | -0,47913426 | 4,62747858 | 0,01562500 |
| 12 | 1,20413279 | -0,19192472 | 2,29442210 | 0,01562500 |
| 13 | 1,22807304 | -1,32344073 | 2,40766800 | 0,01562500 |
| 14 | 1,38183263 | -0,64806949 | 2,95891715 | 0,01562500 |
| 15 | 1,41997150 | -0,74329480 | 0,26644895 | 0,01562500 |
| 16 | 1,42276968 | 0,39963162 | 2,60207309 | 0,01562500 |
| 17 | 1,49601006 | -1,15142877 | 0,53333799 | 0,01562500 |
| 18 | 1,58514671 | -0,79994377 | 5,47431389 | 0,01562500 |
| 19 | 1,78191195 | 0,50504164 | 1,51400408 | 0,01562500 |
| 20 | 2,02800732 | 0,88397182 | 6,26820046 | 0,01562500 |
| 21 | 2,04383029 | 0,94201469 | 3,84434502 | 0,01562500 |
| 22 | 2,24741334 | -1,14401242 | 5,41722559 | 0,01562500 |
| 23 | 2,28941146 | -0,02694211 | 5,09415293 | 0,01562500 |
| 24 | 2,44725681 | 0,93570598 | 5,40162574 | 0,01562500 |
| 25 | 2,79706458 | -1,23926716 | 3,96741261 | 0,01562500 |
| 26 | 2,95056511 | -0,16003748 | 4,90243362 | 0,01562500 |
| 27 | 3,20766888 | 0,90489662 | 3,93236336 | 0,01562500 |
| 28 | 3,45037110 | 0,91089703 | 4,92785536 | 0,01562500 |
| 29 | 3,57487677 | 1,25969936 | 4,98106546 | 0,01562500 |
| 30 | 3,59023298 | -0,84911280 | 5,42222639 | 0,01562500 |
| 31 | 3,74754374 | -0,10685955 | 4,22583940 | 0,01562500 |
| 32 | 3,97053933 | 0,71475093 | 5,14072962 | 0,01562500 |
| 33 | 3,97064864 | 0,30762055 | 1,14551590 | 0,01562500 |
| 34 | 4,10549883 | -0,62245875 | 1,65073189 | 0,01562500 |
| 35 | 4,15822993 | -0,85508139 | 1,98317192 | 0,01562500 |
| 36 | 4,18336815 | 0,87367123 | 3,77012304 | 0,01562500 |
| 37 | 4,25031933 | 0,59200834 | 0,87467061 | 0,01562500 |
| 38 | 4,41043941 | -0,22100863 | 5,54677212 | 0,01562500 |
| 39 | 4,49025672 | -0,51904964 | 3,17598762 | 0,01562500 |
| 40 | 4,58885370 | -0,76341394 | 1,29955838 | 0,01562500 |

| | | | | |
|----|------------|-------------|------------|------------|
| 41 | 4,59584541 | 0,04524588 | 5,84386067 | 0,01562500 |
| 42 | 4,69192392 | 0,38061019 | 1,34337687 | 0,01562500 |
| 43 | 4,70307226 | -0,19898696 | 0,19413390 | 0,01562500 |
| 44 | 4,80522965 | -0,24769806 | 2,51748662 | 0,01562500 |
| 45 | 4,84543046 | -0,99753565 | 5,65831550 | 0,01562500 |
| 46 | 4,94401949 | -0,58564897 | 1,24118756 | 0,01562500 |
| 47 | 4,98694672 | 0,46360573 | 5,23651849 | 0,01562500 |
| 48 | 4,99202770 | -0,57783478 | 0,88066425 | 0,01562500 |
| 49 | 5,00518571 | 0,11994232 | 2,66551448 | 0,01562500 |
| 50 | 5,10272619 | -1,16331193 | 0,22521068 | 0,01562500 |
| 51 | 5,12430265 | -1,35875242 | 2,59796939 | 0,01562500 |
| 52 | 5,13449244 | 0,89245642 | 5,53393226 | 0,01562500 |
| 53 | 5,21439955 | 1,43094670 | 5,46227092 | 0,01562500 |
| 54 | 5,30568200 | -0,70138361 | 2,00195129 | 0,01562500 |
| 55 | 5,33048584 | 0,40547411 | 0,12597371 | 0,01562500 |
| 56 | 5,36859269 | -0,75864756 | 2,93157177 | 0,01562500 |
| 57 | 5,55014261 | 1,42338045 | 1,52130912 | 0,01562500 |
| 58 | 5,74232676 | 0,52973513 | 4,74024828 | 0,01562500 |
| 59 | 5,77579500 | -0,75027159 | 0,34693863 | 0,01562500 |
| 60 | 5,78635173 | -0,46308001 | 1,65112835 | 0,01562500 |
| 61 | 5,79198506 | 0,21220931 | 1,82390955 | 0,01562500 |
| 62 | 5,79242306 | -0,23664374 | 4,44466343 | 0,01562500 |
| 63 | 6,14298490 | -1,06715740 | 4,72018330 | 0,01562500 |
| 64 | 6,16054955 | -1,22067938 | 4,32697732 | 0,01562500 |

I. Sättigungspolarisation für monokline Gitterstruktur

Der ausgehend vom getemperten Zustand kinematisch maximal erreichbare Betrag der remanenten Polarisation P_0 (Sättigungspolarisation) ist aufgrund der Isotropie des keramischen Materials bzgl. dieses Zustandes unabhängig von der betrachteten Raumrichtung, welche durch den Einheitsvektor \mathbf{r} charakterisiert sei. Damit ergibt sich für beliebige, aber feste Wahl von \mathbf{r}

$$P_0 = \max_{q^{[\omega,\rho]}} \left(\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sum_{\omega=1}^6 \sum_{\rho=1}^4 q^{[\omega,\rho]} c_{kl}(\Omega, \Theta, \Phi) P_l^{\text{S,ref},[\omega,\rho]} r_k \cos \Theta \, d\Omega d\Theta d\Phi \right), \quad (\text{I.1})$$

wobei die Gleichungen (2.1) und (2.4)-(2.6) genutzt wurden. Aufgrund der verwendeten Kardanwinkel-Konvention erweist es sich als vorteilhaft,

$$(r_k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.2})$$

zu wählen. Damit wird (I.1) unter Verwendung der Definition $\tilde{r}_l = c_{kl} r_k$ zu

$$P_0 = \max_{q^{[\omega,\rho]}} \left(\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sum_{\omega=1}^6 \sum_{\rho=1}^4 q^{[\omega,\rho]} P_l^{\text{S,ref},[\omega,\rho]} \tilde{r}_l(\Theta, \Phi) \cos \Theta \, d\Omega d\Theta d\Phi \right). \quad (\text{I.3})$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass die Koordinaten von $\tilde{\mathbf{r}}$ bei Verwendung der Koordinaten des Rotationstensors gemäß (2.2) nicht von Ω abhängen.

Da nun alle Beiträge des Integranden außer $q^{[\omega,\rho]}$ unabhängig von Ω sind und wegen der konkreten Form des Problems eine Austauschbarkeit von Maximierungs- und Integrationsvorgang besteht, können die maximierenden inneren Variablenfunktionen bzw. Volumenanteile der Domänenvarianten $q^{[\omega,\rho]}$ auch als unabhängig von Ω angenommen werden. Darüber hinaus existiert wegen der Linearität von (I.3) bzgl. $q^{[\omega,\rho]}$ und den Nebenbedingungen (2.3a)-(2.3b) stets ein Maximierer $q^{[\omega,\rho]}(\Theta, \Phi)$, für den bei jedem festen (Θ, Φ) der Volumenanteil einer einzigen Domänenvariante $[\omega, \rho]$ den Wert 1 aufweist, während alle anderen 0 sind. Die Domänenvariante mit dem Wert 1 wird durch die Funktion $[\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)$ beschrieben. An dieser Stelle ist $[\omega, \rho]_1$ als Funktionssymbol zu verstehen. Diese Funktion kann als Werte nur natürliche Zahlen zwischen $[1, 1]$ und $[6, 4]$ (d. h. zwischen 1 und 24) annehmen. Auf Basis dieser Funktion und der zuvor beschriebenen Sachverhalte

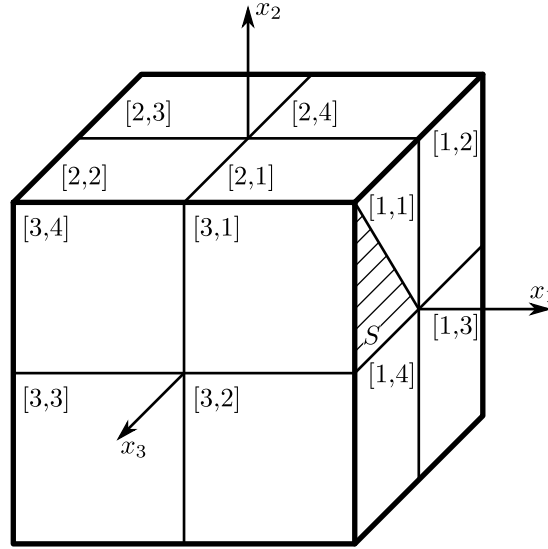


Abbildung I.1.: Zuordnung des Wertes der Funktion $[\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)$ zu den Durchstoßpunkten von $\tilde{\mathbf{r}}(\Theta, \Phi)$ durch eine um das Koordinatensystem x_k herum angeordnete Würfeloberfläche (es wird angenommen, dass $\tilde{\mathbf{r}}$ vom Koordinatenursprung ausgeht). Die Bezeichnungsweise der Domänenvarianten und Definition der spontanen Polarisationsvektoren entspricht den Ausführungen in Abschnitt 5.4.1.

folgt aus (I.3)

$$P_0 = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} P_l^{S, \text{ref}, [\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)} \tilde{r}_l(\Theta, \Phi) \cos \Theta \, d\Theta d\Phi, \quad (\text{I.4})$$

wobei die Integration über Ω schon ausgeführt wurde. Dies verlagert die Aufgabe auf die Bestimmung von $[\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)$ und die Auswertung des verbleibenden Integrals. Der Funktionswert von $[\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)$ kann für jedes (Θ, Φ) durch Bestimmung desjenigen $[\omega, \rho]$ ermittelt werden, für welches das Skalarprodukt $P_l^{S, \text{ref}, [\omega, \rho]} \tilde{r}_l(\Theta, \Phi)$ aus (I.3) maximal wird. Die konkret resultierende Funktion $[\omega, \rho]_1$ ist in Abb. I.1 veranschaulicht. Hierzu ist den Durchstoßpunkten von $\tilde{\mathbf{r}}(\Theta, \Phi)$ durch eine gemäß der Abbildung um das Koordinatensystem x_k herum angeordnete Würfeloberfläche¹ der Wert von $[\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)$ zugeordnet. Dabei wird angenommen, dass $\tilde{\mathbf{r}}$ vom Koordinatenursprung ausgeht. Aufgrund der vorhandenen Symmetrien des Problems ergeben sich 24 völlig gleichberechtigte Bereiche, von denen 12 in Abb. I.1 sichtbar sind. Die gezeigte Bereichseinteilung gilt allerdings nur unter der Voraussetzung $0 \leq P^{S, m} / P^{S, t} \leq \sqrt{2}$. D. h., das intrinsische Dipolmoment muss zwischen der tetragonalen und der rhomboedrischen Position liegen. Aufgrund des Vorhandenseins der monoklinen Spiegelebene lässt sich jeder der 24 Bereiche nochmals in zwei Abschnitte unterteilen, sodass sich insgesamt 48 äquivalente Bereiche ergeben. Einer dieser ist in Abb. I.1 schraffiert dargestellt. Die Menge S beinhalte alle diejenigen Wertepaare (Θ, Φ) , für welche der Durchstoßpunkt von $\tilde{\mathbf{r}}$ durch die Würfeloberfläche in die schraffierte Fläche

¹Der der Würfeloberfläche zugrunde liegende Würfel habe eine ausreichend kleine Kantenlänge, sodass die Durchstoßpunkte in jedem Fall existieren.

fällt. Damit kann (I.4) auf die Form

$$\begin{aligned} P_0 &= 48 \left(\frac{1}{4\pi} \int_S P_l^{\text{S,ref},[1,1]} \tilde{r}_l(\Theta, \Phi) \cos \Theta \, dS \right) \\ &= \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} \int_{-\pi/2}^{-\arctan(\cos \Phi)} P_l^{\text{S,ref},[1,1]} \tilde{r}_l(\Theta, \Phi) \cos \Theta \, d\Theta d\Phi \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

gebracht werden. Die Bestimmung des konkret angegebenen Integrationsbereiches erfordert dabei einige Rechnung. Mit der Definition der spontanen Polarisationsvektoren gemäß Abschnitt 5.4.1, (I.2) und den Koordinaten des Rotationstensors aus (2.2) ergibt sich

$$(\tilde{r}_l) = (c_{kl} r_k) = \begin{pmatrix} -\sin \Theta \\ \sin \Phi \cos \Theta \\ \cos \Phi \cos \Theta \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (P^{\text{S,ref},[1,1]}) = P^{\text{S,t}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{P^{\text{S,m}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.6})$$

Einsetzen dieser Zusammenhänge in (I.5) liefert schließlich

$$P_0 = \frac{12}{\pi} \int_0^{\pi/4} \int_{-\pi/2}^{-\arctan(\cos \Phi)} \left[-P^{\text{S,t}} \sin \Theta \cos \Theta + \frac{P^{\text{S,m}}}{\sqrt{2}} (\sin \Phi + \cos \Phi) \cos^2 \Theta \right] d\Theta d\Phi. \quad (\text{I.7})$$

Dieses Integral lässt sich nach einer längeren Rechnung analytisch mit dem Ergebnis (5.11) auswerten. Ein einfacherer Weg (welcher letztlich aber auch auf die Durchführung der Integration zurückgeht) besteht darin, (I.7) als

$$P_0 = C_1 P^{\text{S,t}} + C_2 P^{\text{S,m}} \quad (\text{I.8})$$

mit den zu bestimmenden Konstanten C_1 und C_2 auszudrücken. Letztere lassen sich ohne Weiteres basierend auf der Tatsache ermitteln, dass der tetragonale Sonderfall $P^{\text{S,m}} = 0$ genauso wie der rhomboedrische Sonderfall $P^{\text{S,m}} = \sqrt{2} P^{\text{S,t}}$ in (I.7) enthalten sind. Für diese beiden Fälle wurden explizite Ausdrücke für die Sättigungspolarisation von Baerwald [4] angegeben². Dieses Vorgehen führt ebenfalls auf (5.11).

²In der Arbeit von Baerwald [4] wird die Sättigungspolarisation von rein tetragonalen Keramiken mit $P_0 = (3/8)\sqrt{2} \arctan(1/\sqrt{2}) P^{\text{S,t}}$ angegeben. Dieser Ausdruck enthält offensichtlich einen Druckfehler. Der richtige Ausdruck lautet $P_0 = (3/\pi)\sqrt{2} \arctan(1/\sqrt{2}) P^{\text{S,t}} \approx 0,83 P^{\text{S,t}}$.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1. | Einheitszelle vom Perowskit-Typ: (a) Kubische perowskitische Einheitszelle; (b) Tetragonale perowskitische Einheitszelle (Gestaltänderung gegenüber der kubischen perowskitischen Einheitszelle stark überhöht gezeichnet). | 14 |
| 1.2. | Schematisch dargestellter ebener Ausschnitt der Korn- und Domänenstruktur einer ferroelektroelastischen Keramik nach [72, 134]: (a) Getemperter Zustand; (b) Polungsvorgang durch Aufbringung des elektrischen Feldes E^{\max} ; (c) Zustand nach dem Entfernen des elektrischen Feldes. | 17 |
| 1.3. | Vom getemperten Zustand ausgehende Erstbelastung sowie erster vollständiger bipolarer Zyklus für die PZT-Keramik PIC151 mit einem Betrag der Belastungsgeschwindigkeit von $0,08 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s})$ [153]: (a) E - D -Kurve (Polarisationshysterese); (b) E - ϵ -Kurve (Schmetterlingskurve). | 20 |
| 1.4. | Mechanische Erstbelastung und erster vollständiger Kompressions-Zyklus für eine getemperte/gepolte PZT-Keramik PIC151 mit einem Betrag der Belastungsgeschwindigkeit von 5 MPa/s [153]. | 22 |
| 2.1. | Schematische Darstellung des gedachten RVE sowie des Vorgangs zur Erzeugung verschieden orientierter Körner ausgehend von einem Referenzkorn. | 29 |
| 2.2. | Umklappflächen für $n = 1,01$ und $n = 2$: (a) Biaxiale mechanische Belastung; (b) Koaxiale Belastung mit mechanischer Spannung und elektrischem Feld. | 48 |
| 3.1. | Schematische Darstellung von $\Delta\Pi(\epsilon)$: (a) Minimum bei $\epsilon = 0$; (b) Minimum bei $\epsilon \neq 0$; (c) $\delta\Delta f^\xi$ fällt in Nullraum von $A^{\alpha\xi}$. Die Konstante $-\Psi^{(k)}$ ist zu null gesetzt, sodass $\Delta\Pi(\epsilon) = \Psi^{(k+1)}(\epsilon) + \dot{\Delta}(\epsilon)$ | 53 |
| 3.2. | Umklappflächen aus der numerischen Integration mit verschiedenen Sätzen von Integrationspunkten für verschieden Werte des Umklappexponenten n . | 66 |
| 4.1. | Ergebnisse für Barium-Titanat: (a), (b) Bipolare Hysterese im Vergleich mit experimentellen Daten von Sonia u. a. [133] [Anm.: das maximale elektrische Feld unterscheidet sich in (b) von dem in (a), (c) und (d)]; (c), (d) Bipolare Hysterese für verschiedene überlagerte mechanische Druckvorspannungen; (e) Einachsige Kompressionshysterese. | 75 |
| 4.2. | Ergebnisse für bipolare Hysterese mit $\sigma_{11}^{\text{bias}} = -400 \text{ MPa}$: (a) Polarisationshysteresen; (b) Schmetterlingskurven. | 78 |
| 4.3. | Berechnete Materialantwort (in Form der Änderung ΔD_1 der elektrischen Verschiebungsflussdichte) bei makroskopischer Polarisationsrotation für verschiedene Winkel θ zwischen aufgebrachttem elektrischen Feld E_1 und der ursprünglichen Polungsrichtung. | 80 |
| 4.4. | Genauigkeit der numerischen Integration: (a) Streubänder der Polarisationshysterese; (b) Streubänder der Schmetterlingskurve; (c) Streubänder der Kompressionshysterese. | 81 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.5. | Ergebnisse mit zwei verschiedenen Größen der Lastinkremente, vgl. Abb. 4.1. | 83 |
| 4.6. | Ergebnisse für makroskopische Polarisationsrotation mit verschiedenen Lastinkrementgrößen, vgl. Abb. 4.3. | 84 |
| 4.7. | Rechenzeit t für zwei verschiedene Lastfälle für $N^G = 8$, $N^G = 27$, $N^G = 64$. Die durch den Ursprung verlaufenden Geraden sind lineare Fits (ohne konstanten Term) an die Daten. | 85 |
| 5.1. | Vergleich von experimentell ermittelter Materialantwort [153] bei bipolarer Belastung und mit dem hybriden Modell unter Annahme einer tetragonalen Gitterstruktur berechneter Materialantwort: (a) E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysterese); (b) E_1 - ε_{11} -Kurve (Schmetterlingskurve). | 90 |
| 5.2. | Schematische Darstellung der Veränderung der Einheitszellgestalt sowie der zugehörigen Richtung des intrinsischen Dipolmoments \mathbf{P}^{EZ} für über die MPB hinweg ansteigenden Titangehalt (a_r, α_r : Gitterparameter der rhomboedrischen perowskitischen Einheitszelle; a_m, b_m, c_m, β_m : Gitterparameter der monoklinen perowskitischen Einheitszelle; a_t, c_t : Gitterparameter der tetragonalen perowskitischen Einheitszelle). Dünne Linien charakterisieren die Umrisse von vier perowskitischen Einheitszellen in der üblichen Anordnung (siehe auch Abb. 1.1) mit den Blei-Ionen auf den Ecken, während dicke Linien die Umrisse der monoklinen Einheitszelle kennzeichnen. | 94 |
| 5.3. | Vergleich der experimentell ermittelten Materialantwort [153] mit der auf Basis des „grob-angepassten“ Parametersatzes berechneten Materialantwort: (a) E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysterese); (b) E_1 - ε_{11} -Kurve (Schmetterlingskurve); (c) ε_{11} - σ_{11} -Kurve (Kompressionshysterese). | 109 |
| 5.4. | Vergleich der experimentell ermittelten Materialantwort [153] mit der auf Basis des „fein-angepassten“ Parametersatzes berechneten Materialantwort: (a) E_1 - D_1 -Kurve (Polarisationshysterese); (b) E_1 - ε_{11} -Kurve (Schmetterlingskurve); (c) ε_{11} - σ_{11} -Kurve (Kompressionshysterese). | 110 |
| 5.5. | Kinematisch maximal möglicher remanenter Dehnungsbeitrag des Referenzkorns in Abhängigkeit von der Raumrichtung: (a) Tetragonale Gitterstruktur; (b) Monokline Gitterstruktur. Darstellung nach [103]. Aufgrund der vorhandenen Symmetrien ist nur der erste Oktant gezeigt. | 112 |
| 5.6. | Berechnete und experimentell ermittelte [153, 157] bipolare Hysterese mit verschiedenen Druckvorspannungen $\sigma_{11}^{\text{bias}}$: (a) E_1 - D_1 -Kurven (Polarisationshysterese); (b) E_1 - ε_{11} -Kurven (Schmetterlingskurven). | 113 |
| 5.7. | Berechnete und experimentell ermittelte [153, 156] mechanische Depolarisation: (a) D_1 - σ_{11} -Kurve; (b) ε_{11} - σ_{11} -Kurve. | 114 |
| 5.8. | Schematische Darstellungen zum makroskopischen Polarisationsrotationsversuch (x_3 -Richtung senkrecht zur Darstellungsebene): (a) Aussägen eines Probekörpers aus einer auf $P_2^r = P^{\text{r,pol}}$ vorgepolten Probe; (b) Elektrodierung des ausgesägten Probekörpers und Messkondensator (aufgebrachte Potenzialdifferenz φ^{app} , Potenzialabfall über dem Messkondensator $\Delta\varphi^{\text{C}}$), nach Huber und Fleck [60]; (c) Einflussbereiche der Randbedingungen. . . | 115 |

| | |
|--|-----|
| 5.9. Ergebnisse für den Lastfall der makroskopischen Polarisationsrotation für zwei verschiedene Bedingungen am Materialpunkt sowie Vergleich mit experimentellen Daten [159]: (a) Änderung ΔD_1 der elektrischen Verschiebungsflussdichte in Lastrichtung; (b) Dehnungsänderung $\Delta \varepsilon_{11}$ in Lastrichtung. | 118 |
| D.1. Funktion g_χ im Fall $n = 1,25$ für $\chi = 0$, $\chi = 0,01$ sowie $\chi = 0,02$ | 136 |
| G.1. Zusammenhang zwischen (Ω, Φ) und (ξ_1, ξ_2) : (a) Linien mit $\xi_1 = \text{konstant}$ und (b) Linien mit $\xi_2 = \text{konstant}$ | 158 |
| I.1. Zuordnung des Wertes der Funktion $[\omega, \rho]_1(\Theta, \Phi)$ zu den Durchstoßpunkten von $\tilde{\mathbf{r}}(\Theta, \Phi)$ durch eine um das Koordinatensystem x_k herum angeordnete Würfeloberfläche (es wird angenommen, dass $\tilde{\mathbf{r}}$ vom Koordinatenursprung ausgeht). Die Bezeichnungsweise der Domänenvarianten und Definition der spontanen Polarisationsvektoren entspricht den Ausführungen in Abschnitt 5.4.1. | 164 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|-----|
| 4.1. | Für Barium-Titanat typische Parameter des hybriden Modells. | 70 |
| 4.2. | Umklappprozesse mit beteiligten Domänenvarianten (Nummerierung entsprechend Abschnitt 4.1.2) und Umklapptyp. Die zweite Tabellenspalte („erste Domänenvariante“) gibt die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{\alpha\xi}$ an, in der in der Matrixspalte ξ (aus der ersten Tabellenspalte abzulesen) der Wert -1 auftritt. Analog gibt die dritte Tabellenspalte („zweite Domänenvariante“) die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{\alpha\xi}$ an, in der in der entsprechenden Matrixspalte ξ der Wert 1 auftritt. Alle anderen Einträge der Konnektivitätsmatrix sind 0 | 73 |
| 5.1. | Für PIC151 bei Annahme einer tetragonalen Gitterstruktur typische Parameter des hybriden Modells. | 88 |
| 5.2. | Umklappprozesse mit beteiligten Domänenvarianten und Umklapptyp (nur irreversibles 90° -Umkappen berücksichtigt). Die zweite Tabellenspalte („erste Domänenvariante“) gibt die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{[\omega,\rho]\xi}$ an, in der in der Matrixspalte ξ (aus der ersten Tabellenspalte abzulesen) der Wert -1 auftritt. Analog gibt die dritte Tabellenspalte („zweite Domänenvariante“) die Zeile der Konnektivitätsmatrix $A^{[\omega,\rho]\xi}$ an, in der in der entsprechenden Matrixspalte ξ der Wert 1 auftritt. Alle anderen Einträge der Konnektivitätsmatrix sind 0 | 104 |
| 5.3. | „Grob“- und „fein“-angepasster Materialparametersatz für PIC151 für das modifizierte hybride Modell. | 105 |

Literaturverzeichnis

- [1] ARLT, G. ; SASKO, P. : Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), S. 4956–4960
- [2] ASADA, T. ; KOYAMA, Y. : Ferroelectric domain structures around the morphotropic phase boundary of the piezoelectric material Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 214111
- [3] BABA-KISHI, K. Z. ; GLAZER, A. M.: Local structure of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃. In: *Journal of Applied Crystallography* 47 (2014), S. 1688–1698
- [4] BAERWALD, H. G.: Thermodynamic theory of ferroelectric ceramics. In: *Physical Review* 105 (1957), S. 480–486
- [5] BALKE, H. : *Einführung in die Technische Mechanik, Festigkeitslehre*. 3. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer, 2014
- [6] BALKE, N. ; LUPASCU, D. C. ; BLAIR, T. ; GRUVERMAN, A. : Thickness profiles through fatigued bulk ceramic lead zirconate titanate. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), S. 114117
- [7] BASSIOUNY, E. ; GHALEB, A. F. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects–I. Basic equations. In: *International Journal of Engineering Science* 26 (1988), S. 1279–1295
- [8] BASSIOUNY, E. ; GHALEB, A. F. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects–II. Poling of ceramics. In: *International Journal of Engineering Science* 26 (1988), S. 1297–1306
- [9] BASSIOUNY, E. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects–III. Parameter identification. In: *International Journal of Engineering Science* 27 (1989), S. 975–987
- [10] BASSIOUNY, E. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects–IV. Combined electromechanical loading. In: *International Journal of Engineering Science* 27 (1989), S. 989–1000
- [11] BECHMANN, R. : Elastic, piezoelectric, and dielectric constants of polarized barium titanate ceramics and some applications of the piezoelectric equations. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 28 (1956), S. 347–350
- [12] BELLAICHE, L. ; GARCÍA, A. ; VANDERBILT, D. : Finite-temperature properties of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ alloys from first principles. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 5427–5430

- [13] BERLINCOURT, D. ; JAFFE, H. : Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate. In: *Physical Review* 111 (1958), S. 143–148
- [14] BUNGE, H.-J. : *Texture Analysis in Materials Science*. Butterworth-Heinemann, 1982
- [15] BURCSU, E. ; RAVICHANDRAN, G. ; BHATTACHARYA, K. : Large electrostrictive actuation of barium titanate single crystals. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52 (2004), S. 823–846
- [16] CHAN, K. H. ; HAGOOD, N. W.: Modeling of nonlinear piezoceramics for structural actuation. In: *Proceedings of SPIE* 2190 (1994), S. 194–205
- [17] CHEN, P. J.: Three dimensional dynamic electromechanical constitutive relations for ferroelectric materials. In: *International Journal of Solids and Structures* 16 (1980), S. 1059–1067
- [18] CHEN, P. J. ; MONTGOMERY, S. T.: A macroscopic theory for the existence of the hysteresis and butterfly loops in ferroelectricity. In: *Ferroelectrics* 23 (1980), S. 199–207
- [19] CHEN, P. J. ; PEERCY, P. S.: One dimensional dynamic electromechanical constitutive relations of ferroelectric materials. In: *Acta Mechanica* 31 (1979), S. 231–241
- [20] CHEN, P. J. ; TUCKER, T. J.: One dimensional polar mechanical and dielectric responses of the ferroelectric ceramic PZT 65/35 due to domain switching. In: *International Journal of Engineering Science* 19 (1981), S. 147–158
- [21] CHEN, W. ; LYNCH, C. S.: A micro-electro-mechanical model for polarization switching of ferroelectric materials. In: *Acta Materialia* 46 (1998), S. 5303–5311
- [22] CHEN, W. ; LYNCH, C. S.: Multiaxial constitutive behavior of ferroelectric materials. In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 123 (2000), S. 169–175
- [23] CHEN, Y.-H. ; VIEHLAND, D. : Relaxational polarization dynamics in soft ferroelectrics. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), S. 133–135
- [24] COCKS, A. C. F. ; McMEEKING, R. M.: A phenomenological constitutive law for the behaviour of ferroelectric ceramics. In: *Ferroelectrics* 228 (1999), S. 219–228
- [25] COLEMAN, B. D. ; GURTIN, M. E.: Thermodynamics with internal state variables. In: *The Journal of Chemical Physics* 47 (1967), S. 597–613
- [26] COONDOO, I. ; PANWAR, N. ; KHOLKIN, A. : Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives. In: *Journal of Advanced Dielectrics* 03 (2013), S. 1330002
- [27] CORKER, D. L. ; GLAZER, A. M. ; WHATMORE, R. W. ; STALLARD, A. ; FAUTH, F. : A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998), S. 6251–6269

- [28] DAMELIN, S. B. ; GRABNER, P. J.: Energy functionals, numerical integration and asymptotic equidistribution on the sphere. In: *Journal of Complexity* 19 (2003), S. 231–246. – Oberwolfach Special Issue
- [29] EDEN, M. ; LEVITT, M. H.: Computation of orientational averages in solid-state NMR by Gaussian spherical quadrature. In: *Journal of Magnetic Resonance* 132 (1998), S. 220–239
- [30] FETT, T. ; THUN, G. : Determination of room-temperature tensile creep of PZT. In: *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998), S. 1929–1931
- [31] FORSGREN, A. ; GILL, P. E. ; WRIGHT, M. H.: Interior methods for nonlinear optimization. In: *SIAM Review* 44 (2002), S. 525–597
- [32] FRANTTI, J. : Notes of the recent structural studies on lead zirconate titanate. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008), S. 6521–6535
- [33] FRANZBACH, D. J. ; SEO, Y.-H. ; STUDER, A. J. ; ZHANG, Y. ; GLAUM, J. ; DANIELS, J. E. ; KORUZA, J. ; BENČAN, A. ; MALIČ, B. ; WEBBER, K. G.: Electric-field-induced phase transitions in co-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ at the morphotropic phase boundary. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 15 (2014), S. 015010
- [34] FU, H. ; COHEN, R. E.: Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. In: *Nature* 403 (2000), S. 281–283
- [35] GELLER, S. ; NEUMEISTER, P. ; GUDE, M. ; TYCZYNSKI, T. : Studies on the polarisation behaviour of novel piezoelectric sensor modules. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 218 (2014), S. 162–166
- [36] GHOSH, D. ; SAKATA, A. ; CARTER, J. ; THOMAS, P. A. ; HAN, H. ; NINO, J. C. ; JONES, J. L.: Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO_3 at intermediate grain sizes. In: *Advanced Functional Materials* 24 (2014), S. 885–896
- [37] GIAQUINTA, M. ; HILDEBRANDT, S. : *Calculus of Variations I*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 1996
- [38] GIAQUINTA, M. ; HILDEBRANDT, S. : *Calculus of Variations II*. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 1996
- [39] GILL, P. E. ; MURRAY, W. ; WRIGHT, M. H.: *Practical Optimization*. London : Academic Press, 1981
- [40] GLAZER, A. M.: The classification of tilted octahedra in perovskites. In: *Acta Crystallographica Section B* 28 (1972), S. 3384–3392
- [41] GLAZER, A. M. ; MABUD, S. A. ; CLARKE, R. : Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. I. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$. In: *Acta Crystallographica Section B* 34 (1978), S. 1060–1065

- [42] GLAZER, A. M. ; THOMAS, P. A. ; BABA-KISHI, K. Z. ; PANG, G. K. H. ; TAI, C. W.: Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 184123
- [43] GOLUB, G. H. ; VAN LOAN, C. F.: *Matrix Computations*. 3. Auflage. Baltimore, London : The Johns Hopkins University Press, 1996
- [44] GRIFFITHS, D. J.: *Introduction to Electrodynamics*. 3. Auflage. New Jersey : Prentice Hall, 1999
- [45] GRINBERG, I. ; COOPER, V. R. ; RAPPE, A. M.: Relationship between local structure and phase transitions of a disordered solid solution. In: *Nature* 419 (2002), S. 909–911
- [46] GRINBERG, I. ; COOPER, V. R. ; RAPPE, A. M.: Oxide chemistry and local structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ studied by density-functional theory supercell calculations. In: *Physical Review B* 69 (2004), S. 144118
- [47] GUO, R. ; CROSS, L. E. ; PARK, S.-E. ; NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G. : Origin of the high piezoelectric response in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 5423–5426
- [48] HACKL, K. ; FISCHER, F. D.: On the relation between the principle of maximum dissipation and inelastic evolution given by dissipation potentials. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 464 (2008), S. 117–132
- [49] HAERTLING, G. H.: Ferroelectric ceramics: History and technology. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), S. 797–818
- [50] HARDIN, R. H. ; SLOANE, N. J. A. ; SMITH, W. D.: *Minimal energy arrangements of points on a sphere*. <http://neilsloane.com/electrons/index.html>, 1997. – Accessed: 2015-06-30
- [51] HARDY, G. H. ; LITTLEWOOD, J. E. ; PÓLYA, G. : *Inequalities*. London : Cambridge University Press, 1934
- [52] HAUG, A. ; HUBER, J. E. ; ONCK, P. R. ; VAN DER GIESSEN, E. : Multi-grain analysis versus self-consistent estimates of ferroelectric polycrystals. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55 (2007), S. 648–665
- [53] HAUN, M. J. ; FURMAN, E. ; JANG, S. J. ; CROSS, L. E.: Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part V: Theoretical calculations. In: *Ferroelectrics* 99 (1989), S. 63–86
- [54] HELKE, G. ; KIRSCH, W. : Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften der ternären keramischen festen Lösungen $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$. In: *Hermesdorfer Technische Mitteilungen* 32 (1971), S. 1010–1015

- [55] HINTERSTEIN, M. ; HOELZEL, M. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J. ; EHRENBURG, H. ; FUESS, H. : In situ neutron diffraction study of electric field induced structural transitions in lanthanum doped lead zirconate titanate. In: *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials* 226 (2011), S. 155–162
- [56] HINTERSTEIN, M. ; HOELZEL, M. ; ROUQUETTE, J. ; HAINES, J. ; GLAUM, J. ; KUNGL, H. ; HOFFMAN, M. : Interplay of strain mechanisms in morphotropic piezoceramics. In: *Acta Materialia* 94 (2015), S. 319–327
- [57] HINTERSTEIN, M. ; ROUQUETTE, J. ; HAINES, J. ; PAPET, P. ; GLAUM, J. ; KNAPP, M. ; ECKERT, J. ; HOFFMAN, M. : Structural contribution to the ferroelectric fatigue in lead zirconate titanate ceramics. In: *Physical Review B* 90 (2014), S. 094113
- [58] HINTERSTEIN, M. ; ROUQUETTE, J. ; HAINES, J. ; PAPET, P. ; KNAPP, M. ; GLAUM, J. ; FUESS, H. : Structural description of the macroscopic piezo- and ferroelectric properties of lead zirconate titanate. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), S. 077602
- [59] HINTERSTEIN, M. ; SCHOENAU, K. A. ; KLING, J. ; FUESS, H. ; KNAPP, M. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Influence of lanthanum doping on the morphotropic phase boundary of lead zirconate titanate. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 024110
- [60] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A.: Multi-axial electrical switching of a ferroelectric: theory versus experiment. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 49 (2001), S. 785–811
- [61] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A.: Ferroelectric switching: a micromechanics model versus measured behaviour. In: *European Journal of Mechanics - A/Solids* 23 (2004), S. 203–217
- [62] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A. ; LANDIS, C. M. ; McMEEKING, R. M.: A constitutive model for ferroelectric polycrystals. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 47 (1999), S. 1663–1697
- [63] HUO, Y. ; JIANG, Q. : Modeling of domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Smart Materials and Structures* 6 (1997), S. 441–447
- [64] HWANG, S. C. ; HUBER, J. E. ; McMEEKING, R. M. ; FLECK, N. A.: The simulation of switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), S. 1530–1540
- [65] HWANG, S. C. ; LYNCH, C. S. ; McMEEKING, R. M.: Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995), S. 2073–2084
- [66] HWANG, S. C. ; McMEEKING, R. M.: Finite element model of ferroelectric/ferroelastic polycrystals. In: *Proceedings of SPIE* 3992 (2000), S. 404–417
- [67] JAFFE, B. ; COOK JR., W. R. ; JAFFE, H. : *Piezoelectric Ceramics*. London, New York : Academic Press, 1971

- [68] JAFFE, H. : Titanate ceramics for electromechanical purposes. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 42 (1950), S. 264–268
- [69] JIN, Y. M. ; WANG, Y. U. ; KHACHATURYAN, A. G. ; LI, J. F. ; VIEHLAND, D. : Adaptive ferroelectric states in systems with low domain wall energy: Tetragonal microdomains. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 3629–3640
- [70] JIN, Y. M. ; WANG, Y. U. ; KHACHATURYAN, A. G. ; LI, J. F. ; VIEHLAND, D. : Conformal miniaturization of domains with low domain-wall energy: Monoclinic ferroelectric states near the morphotropic phase boundaries. In: *Physical Review Letters* 91 (2003), S. 197601
- [71] KAMBE, K. ; NAKADA, I. ; TAKAHASHI, H. : Hysteresis loops of ceramic barium titanate at higher frequencies. Part I. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 8 (1953), S. 9–14
- [72] KAMLAH, M. : Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics – modeling of electro-mechanical hysteresis phenomena. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 13 (2001), S. 219–268
- [73] KAMLAH, M. ; WANG, Z. : A thermodynamically and microscopically motivated constitutive model for piezoceramics. In: *Computational Materials Science* 28 (2003), S. 409–418
- [74] KARNEY, C. F. F.: Quaternions in molecular modeling. In: *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 25 (2007), S. 595–604
- [75] KAY, H. F. ; VOUSDEN, P. : Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 40 (1949), S. 1019–1040
- [76] KISI, E. H. ; PILTZ, R. O. ; FORRESTER, J. S. ; HOWARD, C. J.: The giant piezoelectric effect: electric field induced monoclinic phase or piezoelectric distortion of the rhombohedral parent? In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. 3631
- [77] KLINKEL, S. : A phenomenological constitutive model for ferroelastic and ferroelectric hysteresis effects in ferroelectric ceramics. In: *International Journal of Solids and Structures* 43 (2006), S. 7197–7222
- [78] KNOPS, R. ; VILLAGGIO, P. : On Saint-Venant’s principle for elasto-plastic bodies. In: *Mathematics and Mechanics of Solids* 14 (2009), S. 601–621
- [79] KOZINOV, S. ; KUNA, M. ; ROTH, S. : A cohesive zone model for the electromechanical damage of piezoelectric/ferroelectric materials. In: *Smart Materials and Structures* 23 (2014), S. 055024
- [80] KUNGL, H. ; THEISSMANN, R. ; KNAPP, M. ; BAEHTZ, C. ; FUESS, H. ; WAGNER, S. ; FETT, T. ; HOFFMANN, M. J.: Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron x-ray data. In: *Acta Materialia* 55 (2007), S. 1849–1861

- [81] LANDAUER, R. ; YOUNG, D. R. ; DROUGARD, M. E.: Polarization reversal in the barium titanate hysteresis loop. In: *Journal of Applied Physics* 27 (1956), S. 752–758
- [82] LANDIS, C. M.: Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002), S. 127–152
- [83] LANDIS, C. M. ; WANG, J. ; SHENG, J. : Micro-electromechanical determination of the possible remanent strain and polarization states in polycrystalline ferroelectrics and the implications for phenomenological constitutive theories. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 15 (2004), S. 513–525
- [84] LANGE, S. ; RICOEUR, A. : A condensed microelectromechanical approach for modeling tetragonal ferroelectrics. In: *International Journal of Solids and Structures* 54 (2015), S. 100–110
- [85] LEHNER, G. : *Elektromagnetische Feldtheorie*. Berlin Heidelberg : Springer, 2010
- [86] LITTLE, E. A.: Dynamic behavior of domain walls in barium titanate. In: *Physical Review* 98 (1955), S. 978–984
- [87] LIU, Q. D. ; HUBER, J. E.: State dependent linear moduli in ferroelectrics. In: *International Journal of Solids and Structures* 44 (2007), S. 5635–5650
- [88] LU, W. ; FANG, D.-N. ; LI, C. Q. ; HWANG, K.-C. : Nonlinear electric–mechanical behavior and micromechanics modelling of ferroelectric domain evolution. In: *Acta Materialia* 47 (1999), S. 2913–2926
- [89] LYNCH, C. S.: The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT. In: *Acta Materialia* 44 (1996), S. 4137–4148
- [90] MAIWA, H. : Electromechanical properties of BaTiO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering and other methods. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009), S. 09KD04
- [91] McMEEKING, R. M. ; HWANG, S. C.: On the potential energy of a piezoelectric inclusion and the criterion for ferroelectric switching. In: *Ferroelectrics* 200 (1997), S. 151–173
- [92] McMEEKING, R. M. ; LANDIS, C. M.: A phenomenological multi-axial constitutive law for switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *International Journal of Engineering Science* 40 (2002), S. 1553–1577
- [93] MEHLING, V. ; TSAKMAKIS, C. ; GROSS, D. : Phenomenological model for the macroscopical material behavior of ferroelectric ceramics. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55 (2007), S. 2106–2141
- [94] MERZ, W. J.: Double hysteresis loop of BaTiO₃ at the Curie point. In: *Physical Review* 91 (1953), S. 513–517
- [95] MERZ, W. J.: Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals. In: *Physical Review* 95 (1954), S. 690–698

- [96] MEYER, B. ; VANDERBILT, D. : Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO_3 . In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 104111
- [97] MIEHE, C. : Strain-driven homogenization of inelastic microstructures and composites based on an incremental variational formulation. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 55 (2002), S. 1285–1322
- [98] MIEHE, C. ; ROSATO, D. ; KIEFER, B. : Variational principles in dissipative electromagneto-mechanics: A framework for the macro-modeling of functional materials. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 86 (2011), S. 1225–1276
- [99] MIEHE, C. ; SCHOTTE, J. ; LAMBRECHT, M. : Homogenization of inelastic solid materials at finite strains based on incremental minimization principles. Application to the texture analysis of polycrystals. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002), S. 2123–2167
- [100] MILLER, R. C. ; SAVAGE, A. : Velocity of sidewise 180° domain-wall motion in BaTiO_3 as a function of the applied electric field. In: *Physical Review* 112 (1958), S. 755–762
- [101] MILLER, R. C. ; SAVAGE, A. : Further experiments on the sidewise motion of 180° domain walls in BaTiO_3 . In: *Physical Review* 115 (1959), S. 1176–1180
- [102] MILLER, R. C. ; WEINREICH, G. : Mechanism for the sidewise motion of 180° domain walls in barium titanate. In: *Physical Review* 117 (1960), S. 1460–1466
- [103] NEUMEISTER, P. : *Mikromechanische Modellierung morphotroper PZT-Keramiken*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2011
- [104] NEUMEISTER, P. ; BALKE, H. : Micromechanical modelling of remanent properties of morphotropic PZT. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 59 (2011), S. 1794–1807
- [105] NEUMEISTER, P. ; ESSLINGER, S. ; GEBHARDT, S. ; SCHÖNECKER, A. ; FLÖSSEL, M. : Effect of mechanical constraints in thin ceramic LTCC/PZT multilayers on the polarization behavior of the embedded PZT. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 11 (2014), S. 422–430
- [106] NOCEDAL, J. ; WRIGHT, S. J.: *Numerical Optimization*. 2. Auflage. New York : Springer, 2006
- [107] NOHEDA, B. ; COX, D. E.: Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions. In: *Phase Transitions* 79 (2006), S. 5–20
- [108] NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G. ; GONZALO, J. A. ; CROSS, L. E. ; PARK, S.-E. : A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 2059–2061
- [109] NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G. ; GUO, R. ; JONES, B. ; CROSS, L. E.: Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. In: *Physical Review B* 63 (2000), S. 014103

- [110] NOHEDA, B. ; GONZALO, J. A. ; CROSS, L. E. ; GUO, R. ; PARK, S.-E. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G. : Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. In: *Physical Review B* 61 (2000), S. 8687–8695
- [111] NUFFER, J. ; LUPASCU, D. C. ; RÖDEL, J. : Damage evolution in ferroelectric PZT induced by bipolar electric cycling. In: *Acta Materialia* 48 (2000), S. 3783–3794
- [112] PARK, S.-E. ; SHROUT, T. R.: Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 1804–1811
- [113] PATHAK, A. ; MCMEEKING, R. M.: Three-dimensional finite element simulations of ferroelectric polycrystals under electrical and mechanical loading. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56 (2008), S. 663–683
- [114] PHELAN, D. ; LONG, X. ; XIE, Y. ; YE, Z.-G. ; GLAZER, A. M. ; YOKOTA, H. ; THOMAS, P. A. ; GEHRING, P. M.: Single crystal study of competing rhombohedral and monoclinic order in lead zirconate titanate. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), S. 207601
- [115] PI CERAMIC GMBH: *Piezo Material Data*. 2014. – Werkstoffdatenblatt
- [116] POTNIS, P. ; HUBER, J. : In-situ observation of needle domain evolution in barium titanate single crystals. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013), S. 327–333
- [117] RICOTE, J. ; CORKER, D. L. ; WHATMORE, R. W. ; IMPEY, S. A. ; GLAZER, A. M. ; DEC, J. ; ROLEDER, K. : A TEM and neutron diffraction study of the local structure in the rhombohedral phase of lead zirconate titanate. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998), S. 1767
- [118] RIETVELD, H. M.: The Rietveld method: A retrospection. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 225 (2010), S. 545–546
- [119] ROCKAFELLAR, R. T.: *Convex Analysis*. Princeton, New Jersey : Princeton University Press, 1970
- [120] ROCKAFELLAR, R. T. ; WETS, R. J.-B. : *Variational Analysis*. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 1998
- [121] SANI, A. ; NOHEDA, B. ; KORNEV, I. A. ; BELLAICHE, L. ; BOUVIER, P. ; KREISEL, J. : High-pressure phases in highly piezoelectric $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. In: *Physical Review B* 69 (2004), S. 020105
- [122] SCHIERHOLZ, R. ; FUESS, H. : Symmetry of domains in morphotropic $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics. In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 064122
- [123] SCHIERHOLZ, R. ; FUESS, H. ; TSUDA, K. ; OGATA, Y. ; TERAUCHI, M. ; THEISSMANN, R. : Crystal symmetry in single domains of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 024118

- [124] SCHMITT, L. A. ; SCHÖNAU, K. A. ; THEISSMANN, R. ; FUESS, H. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Composition dependence of the domain configuration and size in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 074107
- [125] SCHÖNAU, K. A. ; SCHMITT, L. A. ; KNAPP, M. ; FUESS, H. ; EICHEL, R.-A. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Nanodomain structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 184117
- [126] SELTEN, M. ; SCHNEIDER, G. A. ; KNOBLAUCH, V. ; McMEEKING, R. M.: On the evolution of the linear material properties of PZT during loading history—an experimental study. In: *International Journal of Solids and Structures* 42 (2005), S. 3953–3966
- [127] SEMENOV, A. S. ; LISKOWSKY, A. C. ; BALKE, H. : Return mapping algorithms and consistent tangent operators in ferroelectroelasticity. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 81 (2009), S. 1298–1340
- [128] SEO, Y.-H. ; FRANZBACH, D. J. ; KORUZA, J. ; BENČAN, A. ; MALIČ, B. ; KOSEC, M. ; JONES, J. L. ; WEBBER, K. G.: Nonlinear stress-strain behavior and stress-induced phase transitions in soft $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ at the morphotropic phase boundary. In: *Physical Review B* 87 (2013), S. 094116
- [129] SHIEH, J. ; YEH, J. H. ; SHU, Y. C. ; YEN, J. H.: Hysteresis behaviors of barium titanate single crystals based on the operation of multiple 90° switching systems. In: *Materials Science and Engineering: B* 161 (2009), S. 50–54
- [130] SHIN, Y.-H. ; GRINBERG, I. ; CHEN, I.-W. : Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion. In: *Nature* 449 (2007), S. 881–884
- [131] SHROUT, T. R. ; ZHANG, S. J.: Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? In: *Journal of Electroceramics* 19 (2007), S. 113–126
- [132] SIMO, J. C. ; HUGHES, T. J. R.: *Computational Inelasticity*. 1. Auflage. New York : Springer-Verlag, 1998
- [133] SONIA ; PATEL, R. K. ; KUMAR, P. ; PRAKASH, C. ; AGRAWAL, D. K.: Low temperature synthesis and dielectric, ferroelectric and piezoelectric study of microwave sintered BaTiO_3 ceramics. In: *Ceramics International* 38 (2012), S. 1585–1589
- [134] STARK, S. : *Untersuchung von Modellansätzen und deren numerische Umsetzung zur Modellierung des ferroelektroelastischen Verhaltens von PZT-Keramiken*. 2011. – Diplomarbeit, TU Dresden
- [135] STARK, S. ; NEUMEISTER, P. ; BALKE, H. : On the strain and polarisation saturation of PZT ceramics. In: SCHRÖDER, J. (Hrsg.) ; LUPASCU, D. C. (Hrsg.) ; KEIP, M.-A. (Hrsg.) ; BRANDS, D. (Hrsg.): *Proceedings of the Second Seminar on the Mechanics of Multifunctional Materials*, 2014, S. 95–98
- [136] STARK, S. ; NEUMEISTER, P. ; BALKE, H. : Some aspects of macroscopic phenomenological material models for ferroelectroelastic ceramics. In: *International Journal of Solids and Structures* 80 (2016), S. 359–367

- [137] STARK, S. ; SEMENOV, A. S. ; BALKE, H. : On the boundary conditions for the vector potential formulation in electrostatics. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 102 (2015), S. 1704–1732
- [138] STEINHAUSEN, R. ; HAUKE, T. ; BEIGE, H. ; WATZKA, W. ; LANGE, U. ; SPORN, D. ; GEBHARDT, S. ; SCHÖNECKER, A. : Properties of fine scale piezoelectric PZT fibers with different Zr content. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), S. 1459–1462
- [139] THEISSMANN, R. ; SCHMITT, L. A. ; KLING, J. ; SCHIERHOLZ, R. ; SCHÖNAU, K. A. ; FUESS, H. ; KNAPP, M. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), S. 024111
- [140] TRUESDELL, C. ; NOLL, W. : *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*. 3. Auflage. Springer, 2004
- [141] UCHINO, K. : *Ferroelectric Devices*. 2. Auflage. Boca Raton : CRC Press, 2009
- [142] VANDERBILT, D. ; COHEN, M. H.: Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. In: *Physical Review B* 63 (2001), S. 094108
- [143] VIEHLAND, D. ; CHEN, Y.-H. : Random-field model for ferroelectric domain dynamics and polarization reversal. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 6696–6707
- [144] WANG, H. ; ZHU, J. ; LU, N. ; BOKOV, A. A. ; YE, Z.-G. ; ZHANG, X. W.: Hierarchical micro-/nanoscale domain structure in M_C phase of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ single crystal. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 042908
- [145] WANG, Y. U.: Three intrinsic relationships of lattice parameters between intermediate monoclinic M_C and tetragonal phases in ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ and $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ near morphotropic phase boundaries. In: *Physical Review B* 73 (2006), S. 014113
- [146] WANG, Y. U.: Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase: Application to rhombohedral nanotwins and monoclinic M_A and M_B phases. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 024108
- [147] WOODWARD, D. I. ; KNUDSEN, J. ; REANEY, I. M.: Review of crystal and domain structures in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ solid solution. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 104110
- [148] XIE, Y. : *Synthesis and Characterization of Piezo-/ferroelectric Lead Zirconate-Titanate (PZT) Single Crystals and Related Ternary Ceramics*, Simon Fraser University, Ph.D. thesis, 2013
- [149] YOKOTA, H. ; ZHANG, N. ; TAYLOR, A. E. ; THOMAS, P. A. ; GLAZER, A. M.: Crystal structure of the rhombohedral phase of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics at room temperature. In: *Physical Review B* 80 (2009), S. 104109

- [150] ZHANG, N. ; YOKOTA, H. ; GLAZER, A. M. ; REN, Z. ; KEEN, D. A. ; KEEBLE, D. S. ; THOMAS, P. A. ; YE, Z.-G. : The missing boundary in the phase diagram of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. In: *Nature Communications* 5 (2014)
- [151] ZHANG, Q. M. ; PAN, W. Y. ; JANG, S. J. ; CROSS, L. E.: Domain wall excitations and their contributions to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 64 (1988), S. 6445–6451
- [152] ZHANG, Q. M. ; WANG, H. ; KIM, N. ; CROSS, L. E.: Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), S. 454–459
- [153] ZHOU, D. : *Experimental Investigation of Non-linear Constitutive Behavior of PZT Piezoceramics*, Forschungszentrum Karlsruhe, Dissertation, 2003
- [154] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. : Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 1389–1396
- [155] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; MUNZ, D. : Rate dependence of soft PZT ceramics under electric field loading. In: *Proceedings of SPIE* 4333 (2001), S. 64–70
- [156] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; MUNZ, D. : Effects of bias electric fields on the non-linear ferroelastic behavior of soft lead zirconate titanate piezoceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), S. 867–874
- [157] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; MUNZ, D. : Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), S. 425–432
- [158] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; WANG, Z. ; LASKEWITZ, B. : An experimental study of domain switching criterion for soft PZT piezoceramics subjected to coaxial proportional electromechanical loading. In: ARMSTRONG, W. D. (Hrsg.) ; SPIE (Veranst.): *Smart Structures and Materials 2005: Active Materials: Behavior and Mechanics* Bd. 5761 SPIE, 2005, S. 327–334
- [159] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; WANG, Z. ; LASKEWITZ, B. : Multi-axial non-proportional polarization rotation tests of soft PZT piezoceramics under electric field loading. In: ARMSTRONG, W. D. (Hrsg.) ; SPIE (Veranst.): *Smart Structures and Materials 2006: Active Materials: Behavior and Mechanics* Bd. 6170 SPIE, 2006, S. 617009
- [160] ZHOU, D. ; WANG, R. ; KAMLAH, M. : Determination of reversible and irreversible contributions to the polarization and strain response of soft PZT using the partial unloading method. In: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010), S. 2603–2615